

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Auguste LE BRIS

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

INGÉNIEUR CHIMISTE I.C.U.R.

INGÉNIEUR E.N.S.P.M.

Première thèse

Contribution à l'étude de l'amination réductrice de l'acétone.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 24 avril 1963 devant la commission d'examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*

C. CHAMPETIER...
A. WILLEMART... } *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Auguste LE BRIS

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

INGÉNIEUR CHIMISTE I.C.U.R.

INGÉNIEUR E.N.S.P.M.

Première thèse

Contribution à l'étude de l'amination réductrice de l'acétone.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 24 avril 1963 devant la commission d'examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*

C. CHAMPETIER.. }
A. WILLEMART... } *Examineurs*



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen: M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	AMIEL	T Chimie générale
PRENANT	T Anatomie et histologie comparée	HOCART	T Minéralogie et cristallo.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	J. P. MATHIEU	T Physique optique
PREVOST	T Chimie organique	COUTEAUX	T Biologie animale (P. C. B.)
WYART	T Minéralo. et Cristallo.	MAY	T Zoologie (Orsay)
TEISSIER	T Zoologie	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	FELDMANN	T Biologie végét. marine
AUGER	T Physique quantique et relativité	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
MONNIER	T Physiologie générale	JOST	T Physiologie comparée
PIVETEAU	T Paléontologie	FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématique
ROCARD	T Physique (E. N. S.)	SCHARTZ	T Calcul diff. et intégral
CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.)	CHOUARD	T Physiologie végétale
LAFFITTE	T Chimie générale	MALAVARD	T Aviation (Tech. aéronaut.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	BRELOT	T Calcul diff. et intégral
COULOMB	T Physique du globe	NORMANT	T Chimie organique
Mlle COUSIN	T Biologie animale (SPCN)	BENARD	T Chimie minérale
CHRETIEN	T Chimie minérale	BUVAT	T Botanique (E. N. S.)
DRACH	T Zoologie	DUGUE	T Statistiques mathématiques
KASTLER	T Physique (E. N. S.)	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
EPHRUSSI	T Génétique	ULRICH	T Physiologie végétale
RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédim.	MARECHAL	T Optique théori. & appliq.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)	KIRRMANN	T Théories chimiques
LUCAS R.	T Recherches physiques	CHADEFAUD	T Botanique
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	Mlle LE BRETON	T Physio. de la nutrition
ARNULF	T Optique appliquée	SALEM	T Mathématiques générales
MORAND	T Physique enseignement	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
SOLEILLET	T Physique (P. C. B.)	DEVILLERS	T Anatomie et histol. comp.
FORTIER	T Mécanique Exp. des fluides	EHRESMANN	T Topologie algébrique
DANJON	T Astronomie	FRANÇON	T Physique (SPCN)
PETIT	T Biologie maritime	GUANGAUD	T Géographie phys. & géol. dynamique
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	GODEMENT	T Mathématiques (M. P. C.)
GALLIEN	T Embryologie	PISOT	T Tech. Mathém. de la phys.
EICHHORN	T Botanique	ROCH	T Géologie
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)	SCHATZMAN	T Astrophysique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	TERMIER	T Paléontologie stratig.
THELLIER	T Physique du globe	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
L'HERITIER	T Biologie gén. (Orsay)	LENNUIER	T Physique (M. G. P.)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	RIZET	T Génétique
PONCIN	T Mécanique générale	ROUTHIER	T Géologie appliquée
DUBREIL	T Arithm. & théorie des nombres	Mme TONNELAT	T Physique théorique
QUELET	T Chimie organique	DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	SOUCHAY	T Chimie générale
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	AIGRAIN	T Electrotechnique gén.
CUVILLIER	T Micropaléontologie	BRUSSET	T Chimie systématique
JUNG	T Pétrographie	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	Mme CHAIX	T Chimie biologique
WIEMANN	T Chimie organique & struc.	Mme HUREL-PY	T Biologie végétale (P. C. B.)
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)	PIAUX	T Chimie (M. P. C.)
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BRUN	T Mécanique théorique des fluides
DESTOUCHES	T Théories physiques	LEDERER	T Chimie biologique
		Mme DUBREIL	T Mathématique (Agrég.)

Mme LELONG	T Mathématiques II (ENS)	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
BELLAIR	T Géologie (SPCN)	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
COTTE	T Physique électricité	ACHER	Chimie biol. (Orsay)
DUBOIS J. E.	T Chimie organique	BAUDOIN	Biologie animale PCB
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay)	BLAMONT	T Géophysique ionosphère
OLMER	T Energétique générale	BOURREAU	Botanique
ROUAULT	T Electricité (Orsay)	CURIE D.	Physique MGP
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	DURAND-DELGA	T Géologie
BARCHEWITZ	T Chimie physique	FREON	T Chimie organique (Orsay)
BROSSEL	T Physique atomique	HELLER	T Physiolog. végétale
BUSER	T Physiologie comparée	TORTRAT	T Calcul des probabilités
CAMUS	T Physiol. végétale BMPV	CAULLEUX	Géologie (SPCN)
CASTAING	T Physique II Thermod. (Orsay)	MAGNAN	T Physique (SPCN)
CURIEN	T Minéralo. & cristallog.	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie théorique & à la phys. nucléaire
MOYSE	T Physiologie végét. (Orsay)		Biologie végétale SPCN
NOIROT	T Evolution des êtres org.	Mlle FOURCROY	T Mécan. Analytique et mécanique céleste
PANNETIER	T Chimie générale	Mme CHOQUET-BRUHAT	Physiologie générale
POSSOMPES	T Zoologie		T Microbiologie
PULLMANN	T Chimie quantique	Mlle VEIL	T Mécan. Phys. & expérim.
TEILLAC	T Physique nucl. et radioactivité	LWOFF	T Métallurg. des métaux nucléaires
TONNELAT	T Biologie physico-chim.	SIESTRUNCK	T Physique PCB (Orsay)
VILLE	T Econométrie	LACOMBE	T Mécanique générale
WILLEMART	T Chimie (P. C. B.)		T Mathématiques I (Orsay)
DODE	T Chimie (Orsay)	BROCHARD	T Mécanique générale (Orsay)
FREYMANN	T Recherches physiques	CABANNES	Géographie phys. et géolog. dynamique
GUINOCHET	T Biol. vég. (SPCN) (Orsay)	LESIEUR	T Mécanique des fluides
ROLLET	T Chimie minérale	MAZET	Physiologie animale (Orsay)
Mlle JOSIEN	T Chimie (SPCN)	CAIRE	Physique de l'exosphère
CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes	COMOLET	Botanique II (Orsay)
ARNOULT	T Electronique (Orsay)	CORABOEUF	Biologie animale PCB
CHAPELLE	T Physique (Orsay)	DELLOUE	Chimie SPCN (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques (Orsay)	GORENFLOT	T Technique math. de la physique (Orsay)
DENY	T Mathématiques gén. (Orsay)	HOUILLO	Anthropologie
GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides	JULLIEN J.	T Botanique II (Orsay)
LUCAS G.	T Géologie	MALGRANGE	T Physique ENS (Orsay)
ALLARD	T Chimie physique	OLIVIER	T Botanique (Orsay)
BERTHELOT	T Phys. des particules fond.	NOZERAN	T Mathématiques (Orsay)
BRICART	T Météor. et phys. de l'atm.	BLANC-LAPIERRE	T Mathémat. ENS féminines
Mme ALBE-FESSARD	T Psychophysiologie	CHEVAUGEON	T Astronomie (Orsay)
FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)	KAHANE	T Mécanique céleste
M. JULIA	T Etudes des moléculaires naturelles complexes	SAMUEL	Physique SPSCN
LENDER	T Biologie anim. (SPCN) (Orsay)	KOURGANOFF	Physique PCB
MAGAT	T Physico-chimie des radioéléments	THIRY	Géologie
	T Electrochimie	ABELES	Physique nucl. et radioactivité
Mlle QUINTIN	T Chimie du métabolisme	AMAT	Biologie marine (Villefranche /mer)
MONOD	T Physiol. anima. (Orsay)	AUBOIN	T Mathématiques MPC
BENOIT	T Analyse numérique	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Géologie historique (Orsay)
DE POSSEL	T Chimie analytique	BOUGIS	Physique MGP (Orsay)
CHARLOT	T Physiol. vég. BMPV (Orsay)	BRUHAT	T Mathématique Propé. (Orsay)
LEMEE	T Chimie MPC (Orsay)	BRUNN	Physique théorique (Orsay)
GUERIN	T Chimie PCB	CHABBAL	Géologie SPCN
CHATELET M.	T Physique nucléaire (Orsay)	DEHEUVELS	T Génétique
JEAN	T Physique SPCN	D'ESPAGNAT	Biologie végétale PCB
MATTLER	T Zoologie (Orsay)	FURON	Physique (CUS Orléans)
BERGERARD	T Electronique (Orsay)	Mme GANS	Pétrographie
BERTEIN	Chimie des radioéléments (Orsay)	GENEVES	T Biologie générale
BOUSSIÈRES	T Thermodyn. et méc. phys.	GUILBERT	T Mécanique théor. des fluides
Mme COUTURE	T Géologie des grandes régions du globe	HUPE	Electronique
ELLENBERGER	T Biologie animale PCB	HOLLANDE	T Chimie PCB
	T Analyse numérique	ROSEAU	T Electronique
	Chimie PCB	ROUBINE	T Théories physiques
	Physique propédeutique	SILBER	
FRANC	Géologie appliquée	UEBERSFELD	
LIONS	Biologie générale	YVON	
MAITTE	Pétrographie	LE SECRETAIRE GENERAL : R. POUILLAIN.	
MEYER			
NICOLAS			
PANIGEL			
RAVIER			

Je remercie M. le Professeur LAFFITTE d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et en accepter la responsabilité.

Je remercie M. le Professeur CHAMPETIER, dont les conseils m'ont été précieux pour l'orientation de ma deuxième thèse, et M. le Professeur WILLEMART d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury d'examen.

Je désire exprimer tout particulièrement ma reconnaissance à MM. F. COUSSEMANT et G. LEFEBVRE qui m'ont sans cesse conseillé et guidé au cours de cette recherche et qui ont pris une part active à la rédaction de cette thèse.

Je remercie également mes collègues du Département de Thermodynamique et Cinétique Chimique Appliquées de l'Institut Français du Pétrole de la bienveillance avec laquelle ils m'ont accueilli lorsque j'ai fait appel à leurs services, et en particulier mon camarade J. VIDAL avec lequel j'ai eu souvent des discussions très fructueuses.

Je remercie enfin très vivement l'Institut Français du Pétrole qui m'a autorisé à préparer cette thèse et qui a mis à ma disposition les moyens matériels nécessaires pour la réaliser.

SOMMAIRE

1. - INTRODUCTION

- 1-1. Généralités
- 1-2. Amination de l'acétone

2. - METHODES EXPERIMENTALES

- 2-1. Techniques opératoires
- 2-2. Méthodes de dosage
- 2-3. Produits utilisés

3. - ETUDE DE LA REACTION HOMOGENE ENTRE L'ACETONE ET L'ISOPROPYLAMINE

- 3-1. Caractéristiques générales de la réaction
- 3-2. Etude de l'équilibre
- 3-3. Etude cinétique de la réaction directe
- 3-4. Etude cinétique de la réaction inverse
- 3-5. Discussion

4. - SYSTEME ACETONE + ISOPROPYLAMINE - ETUDE DES REACTIONS CATALYTIQUES HETEROGENES SUR PLATINE EN L'ABSENCE DE REACTION HOMOGENE

- 4-1. Méthode d'interprétation des résultats expérimentaux
- 4-2. Détermination des coefficients d'adsorption et des constantes de vitesse d'hydrogénation

5. - HYDROGENATION DES SOLUTIONS D'ACETONE ET D'ISOPROPYLAMINE SUR PLATINE

- 5-1. Résultats de l'expérimentation dans l'alcool éthylique anhydre
- 5-2. Utilisation de l'eau comme solvant
- 5-3. Réaction en l'absence de solvant
- 5-4. Conclusion

6. - HYDROGENATION DES SOLUTIONS D'ACETONE ET D'AMMONIAC SUR PLATINE

- 6-1. Réaction en solution aqueuse
- 6-2. Réaction en solution dans l'alcool éthylique anhydre
- 6-3. Conclusion

7. - REACTIONS CATALYTIQUES HETEROGENES SUR NICKEL DE RANEY

- 7-1. Réactions du système acétone + isopropylamine
- 7-2. Hydrogénation des solutions d'acétone et d'ammoniac
- 7-3. Discussion

8. - CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550217_0008

1. - INTRODUCTION

1-1. - GENERALITES

Entre les différentes manières de réaliser la synthèse des amines, les méthodes dites de réduction semblent être parmi les plus couramment utilisées tant au laboratoire que dans l'industrie. Elles consistent à hydrogéner une molécule portant un groupement fonctionnel azoté : oximes, dérivés nitrés, nitriles etc., que ce groupement préexiste dans le réactif de départ ou qu'il se forme in situ par une réaction préalable, comme dans le cas des imines résultant de l'action de l'ammoniac ou d'une amine primaire sur un composé carbonyle.

Plus particulièrement, l'amination réductrice du groupement carbonyle peut elle-même être effectuée par l'hydrogène de différentes façons, selon le mode d'activation choisi. On opère par électrolyse, par l'hydrogène naissant ou encore, plus communément, par hydrogénation catalytique. C'est cette dernière réaction qui fait l'objet du présent travail. D'une manière globale, elle s'écrit comme suit :



Elle peut se poursuivre par une réaction similaire mettant en jeu l'amine formée :



Elle peut même, dans certains cas, conduire à l'amine tertiaire.

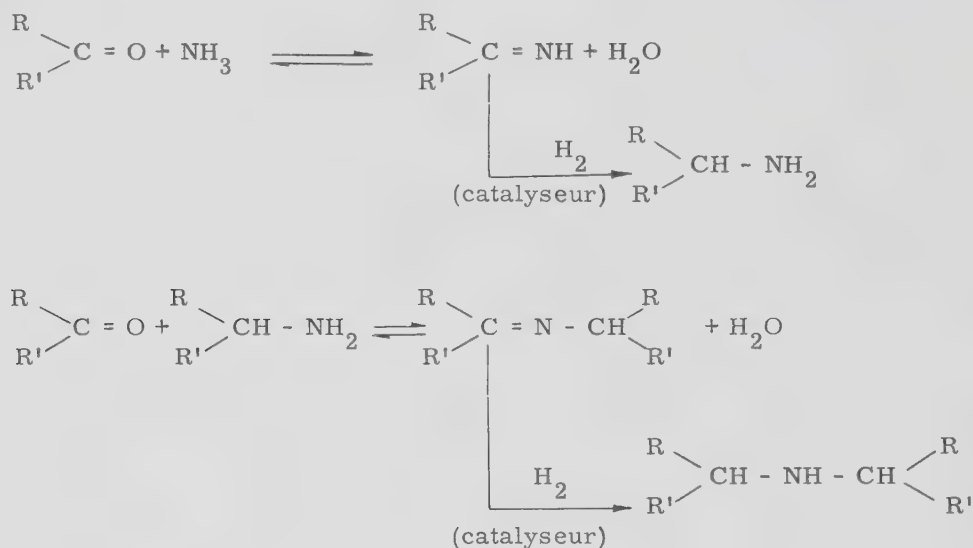
En principe, l'hydrogénation d'un aldéhyde ou d'une cétone en présence d'ammoniac peut donc conduire à un mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire ; en fait, les conditions de température et de pression, la nature du catalyseur notamment, orientent souvent la transformation vers l'une ou l'autre de celles-ci, ou tout au moins en modifient la répartition dans le produit de la réaction. D'autres facteurs, comme l'empêchement stérique, peuvent également jouer, en particulier dans le cas des amines tertiaires (1) (2). En conséquence, les amines tertiaires, qui se forment d'ailleurs rarement à partir de l'ammoniac lui-même, sont beaucoup plus difficiles à obtenir au départ des cétones que des aldéhydes, et la réaction des cétones sur l'ammoniac n'en fournit presque jamais. Par contre, les amines secondaires accompagnent généralement les amines primaires dans l'hydrogénation des composés carbonylés en présence d'ammoniac.

Enfin le système de réactions principales écrit plus haut se complique habituellement

de réactions secondaires. C'est ainsi qu'on constate toujours qu'une partie de l'aldéhyde ou de la cétone est hydrogénée en alcool. En outre, l'alcalinité du milieu réactionnel peut provoquer, en particulier avec les aldéhydes, les réactions de condensation classiques.

Les conditions opératoires définies dans les nombreux travaux qui ont porté sur ces réactions d'amination sont extrêmement variées et l'on opère suivant les cas sous faible ou forte pression, à température ambiante ou nettement plus élevée, jusque 150 °C, sans solvant ou dans des solvants comme l'eau et l'éthanol. Le catalyseur est généralement le nickel ou le platine, ou encore parfois, le palladium ou le chromite de cuivre (3) (4), et c'est souvent lui qui dicte les conditions opératoires.

On considère habituellement que la réaction procède par l'intermédiaire d'imines, selon le schéma suivant :



Si l'on veut écrire de la même façon la formation de l'amine tertiaire, on constate que l'on ne peut plus invoquer l'existence d'une imine intermédiaire et il ne semble pas que l'on ait pu préciser avec certitude comment se fait la transformation. Au cours des réactions étudiées dans le présent travail, il ne se forme pas d'amine tertiaire et le cas ne sera pas examiné plus avant.

Alors que les imines formées entre l'ammoniac et le composé carbonylé ne sont isolables, en série aliphatique, qu'à partir des aldéhydes, on a pu synthétiser dans de nombreux cas celles qui proviennent de l'action d'une amine primaire sur les aldéhydes ou les cétones et qui par conséquent sont substituées sur l'azote (5) (6). La synthèse de l'amine secondaire peut alors être avantageusement effectuée par hydrogénation de l'imine préalablement isolée.

On a tout naturellement conclu de ces faits que le processus de formation des amines dans cette réaction comportait le passage par l'imine. Ceci n'a cependant pas été mis autrement en évidence et c'est l'un des objets du présent travail de montrer que cette hypothèse permet effectivement d'expliquer quantitativement ou qualitativement l'évolution du système et de prouver ainsi que le schéma réactionnel proposé correspond à la réalité.

1-2. - AMINATION DE L'ACETONE

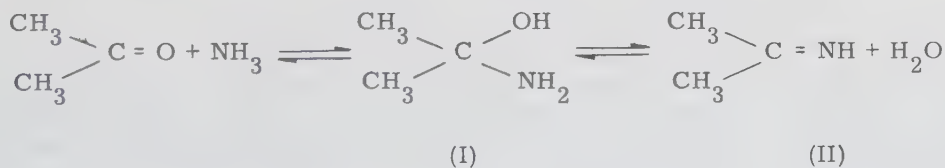
En série aliphatique, de nombreuses études ont porté sur l'amination de l'acétone et les conditions opératoires sont assez différentes suivant les auteurs. Ceux-ci s'accordent tous jusqu'ici pour conclure à l'absence de la triisopropylamine dans les produits de la réaction qui se limitent donc, en ce qui concerne les amines formées, à la mono et à la diisopropylamine. L'amine tertiaire est d'ailleurs difficile à préparer (7) (8) et ce n'est que récemment que l'on a découvert une synthèse qui donne un rendement acceptable (9).

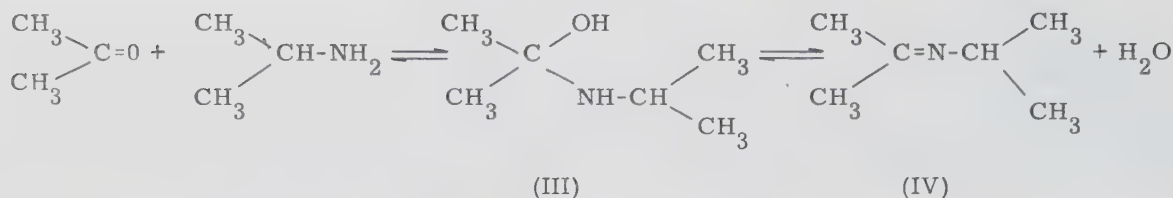
MIGNONAC (10) a montré que lorsqu'on effectue l'amination réductrice de l'acétone par l'ammoniac en présence de nickel divisé dans l'alcool éthylique et à température ambiante, on obtient essentiellement l'isopropylamine. Il a été suivi dans cette conclusion par SKITA et KEIL (11) qui opèrent, en présence de nickel déposé sur kieselguhr, à 90 °C dans l'eau, et sous 20 atm. d'hydrogène, par BAMI, IYER et GUHA (12) qui réalisent la transformation sur nickel de Raney à 50 - 60 °C, dans l'alcool méthylique ou l'eau et sous 7 atm. d'hydrogène, enfin par NORTON et collaborateurs (13) qui travaillent avec le nickel de Raney, sans solvant, à 140 °C et sous 50 atm. MIGNONAC d'une part, BAMI, IYER et GUHA d'autre part, signalent cependant qu'il se forme également de petites quantités de diisopropylamine. Selon un brevet américain (14) en opérant avec le nickel de Raney, sans solvant à 110 °C et sous 35 atm. le rendement en isopropylamine est augmenté par l'addition de petites quantités d'eau. Par contre, lorsqu'on utilise le platine comme catalyseur, SKITA et KEIL (15) indiquent que le système évolue vers la formation préférentielle d'amine secondaire. Ces auteurs opèrent à température ordinaire, dans l'eau, sous 3 atm. d'hydrogène. La même opération, effectuée en présence d'acétate d'ammonium, fait l'objet d'un brevet allemand de SKITA et STUHMER (16). Selon un brevet américain (17) le même résultat est obtenu avec le chromite de cuivre dans l'eau à 160 °C sous 70 atm. MOLLER (18) obtient la diisopropylamine comme produit principal à partir d'acétone et d'isopropylamine en opérant sous 50 atm. d'hydrogène à 130 °C en présence d'acétate d'ammonium, le catalyseur étant le cobalt de Raney. NORTON (13) arrive à d'excellents résultats dans le même domaine en hydrogénant sur nickel de Raney l'imine intermédiaire, préalablement isolée.

On s'accorde généralement pour considérer que l'amination réductrice de l'acétone par l'ammoniac ou l'isopropylamine a lieu en deux étapes :

- L'une conduisant à des produits intermédiaires d'addition puis à leurs produits de déshydratation suivant une réaction qui se passe en phase liquide homogène.
- L'autre consistant en l'hydrogénation de ces derniers suivant un processus catalytique hétérogène. C'est lors de cette seconde étape que le catalyseur, selon sa nature, orienterait la réaction vers des produits différents résultant d'une alkylation plus ou moins poussée de l'ammoniac.

La première étape peut être schématisée comme suit, selon que l'on considère l'ammoniac ou l'isopropylamine :

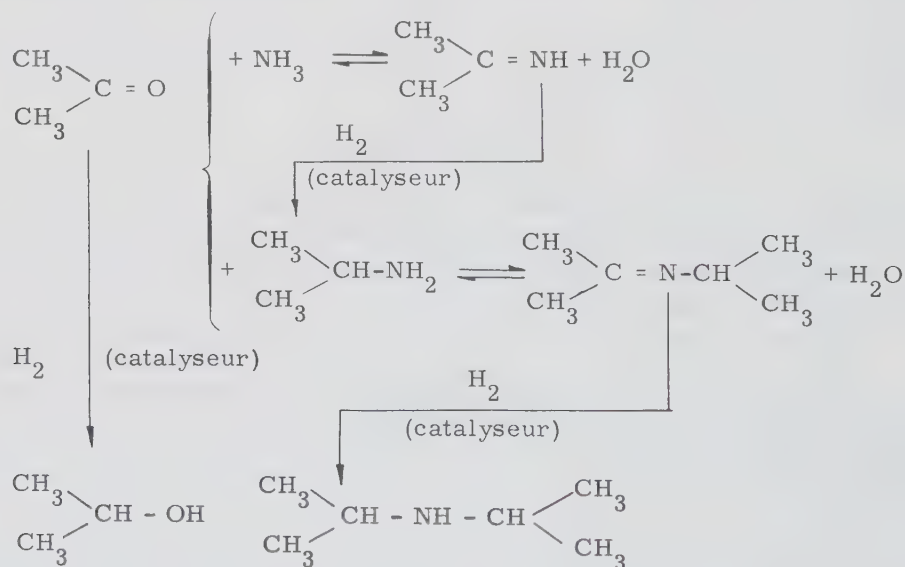




L'existence d'un produit d'addition qui pourrait être l'hydroxyamine (I) a été observée à basse température par HOCK et STUHLMANN (19). Il se présente sous la forme de cristaux fondant à -41°C mais se décompose en acétone et ammoniac quelques degrés au-dessus du point de fusion. L'imine (II) n'a jamais été isolée, mais ZUMAN (20) (21) a pu suivre polarographiquement sa formation et mesurer la constante d'équilibre de la réaction correspondante. Cette constante est extrêmement faible. Par contre, l'imine (IV) a été synthétisée et isolée par NORTON et Coll. (13).

Ce sont ces produits intermédiaires, et plus spécialement les imines, qui sont ensuite réduits catalytiquement en amines primaire ou secondaire selon le cas. Il est clair, par ailleurs, qu'en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation, une partie de l'acétone risque de s'hydrogéner en alcool isopropylique. Comme on l'a signalé dans les généralités, cette hydrogénation en alcool constitue la réaction secondaire habituelle.

Dans les conditions, qui ont été ainsi précisées, le schéma général de l'amination réductrice de l'acétone peut s'écrire de la façon suivante :



Selon ce schéma, le produit primaire de la transformation est toujours l'isopropylamine qui se transforme ensuite en diisopropylamine, et avant toute preuve d'ordre expérimental, ce processus est certainement le plus plausible en raison du principe de moindre changement de structure qui interdit qu'on envisage la formation directe de la diisopropylamine à partir d'acétone, d'ammoniac et d'hydrogène.

Il reste cependant que, lorsqu'on effectue la réaction sur le nickel de Raney on obtient presque uniquement l'amine primaire, alors qu'avec le platine la réaction fournit surtout l'amine secondaire. Les transformations possibles en phase homogène étant en principe indépendantes du catalyseur, ces différences dans l'évolution du système doivent trouver leur justification dans le comportement des imines intermédiaires et plus particulièrement de la seconde d'entre elles sur les deux catalyseurs envisagés.

L'objet du présent travail a donc été tout d'abord de préciser la cinétique de la formation de l'imine intermédiaire, que le catalyseur n'affecte pas. En réalité, seule la (N-isopropyl) isopropylimine est accessible et c'est sur elle qu'a porté l'étude. Il a été possible ensuite d'examiner son comportement cinétique sur le platine et le nickel de Raney et de justifier ainsi effectivement les résultats obtenus dans la réaction globale d'amination réductrice de l'acétone par l'isopropylamine qui fournit essentiellement la diisopropylamine et l'isopropanol avec le platine.

Lorsqu'on part d'ammoniac, le système devient beaucoup plus complexe. Le fait que la première imine ne soit pas isolable empêche de procéder à une étude complète et quantitative de la transformation. Les résultats obtenus permettent cependant d'en interpréter qualitativement l'évolution.

2.- METHODES EXPERIMENTALES

On décrit ci-dessous les méthodes utilisées pour l'étude des réactions à partir d'isopropylamine. Lorsqu'on part d'ammoniac, elles sont, en principe, les mêmes ; les détails expérimentaux particuliers à ce cas sont mentionnés dans les sections correspondantes.

2-1.- TECHNIQUES OPERATOIRES

Dans le présent travail, on étudie deux types distincts de réactions : la formation de l'imine en phase liquide homogène et l'hydrogénation catalytique hétérogène de diverses substances, seules ou en mélange. Les expériences ont été effectuées, suivant les cas, sur les substances non diluées ou en présence de solvants : eau ou alcool éthylique en général, alcool isopropylique ou amylique tertiaire dans quelques cas. La température de réaction a été généralement de 29 °C ; cependant, dans l'étude de la réaction homogène, on l'a fait varier entre 3 et 47 °C. Les hydrogénations ont toujours été effectuées sous basse pression, entre 2 et 1 atmosphères absolues.

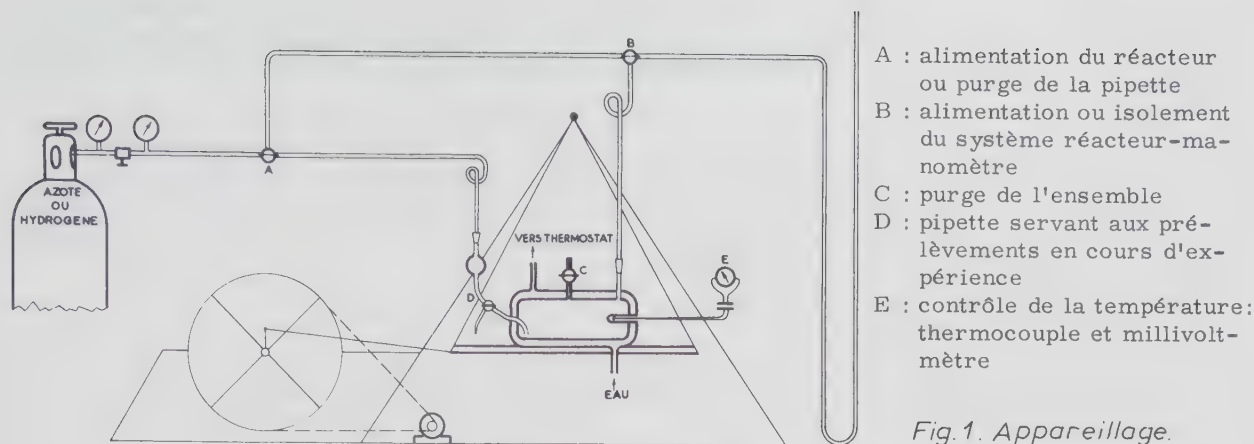
2-11.- Réaction de formation de l'imine

On opère dans un réacteur en verre (figure 1) muni d'une double enveloppe extérieure dans laquelle circule de l'eau maintenue à température constante. On y introduit, dans l'ordre, et aussi rapidement que possible : l'un des réactifs, les solvant et additifs éventuels, et enfin l'autre réactif. On place le tout sous azote, en maintenant une légère surpression. Afin de favoriser l'échange thermique entre le milieu réactionnel et l'eau de circulation provenant du thermostat, le réacteur est placé sur le chariot d'une machine à agiter. Au moment où les réactifs viennent en contact, on déclenche un chronomètre, de façon à pouvoir effectuer des prélèvements dans le réacteur à des temps connus. Ces prises sont faites à l'aide d'une pipette spéciale qui plonge dans le liquide en réaction ; on se sert de la légère surpression d'azote pour refouler une petite quantité de liquide dans la pipette et, par le jeu d'un robinet, on la fait couler immédiatement dans un tube refroidi par la glace. Ces opérations de soutirage sont réalisées très rapidement et, bien qu'on doive arrêter l'agitation pendant un court instant, il ne s'inscrit aucune perturbation dans la température du mélange réactionnel. Comme on trempe la réaction par refroidissement des prises, il ne se produit pas non plus de décalage sensible entre les concentrations des composants dans le réacteur et dans la fraction prélevée.

En règle générale, on dilue de plus les prises, dès qu'elles sont faites par un solvant inerte, ce qui a également pour effet, de réduire considérablement la vitesse de la réaction, qui pourrait parfois continuer à évoluer notablement, même à température ordinaire, en milieu non dilué. Enfin les dosages indispensables sont effectués aussitôt que possible.

2-12.- Réactions catalytiques hétérogènes d'hydrogénation

On opère dans le même appareil que ci-dessus mais le réacteur doit être agité assez vigoureusement pour que la diffusion de l'hydrogène à travers la phase liquide vers le catalyseur ne limite pas la vitesse du phénomène. Un manomètre à mercure, relié au réacteur, permet de connaître à tout instant la valeur de la pression. Les expériences sont effectuées en système statique ouvert en raison de l'obligation d'introduire l'hydrogène nécessaire à la réaction en plusieurs fois.



On charge dans la bombe les réactifs, le solvant, les additifs éventuels et le catalyseur et on en purge l'atmosphère par balayage d'hydrogène. Quand l'équilibre de température est établi, on porte la pression d'hydrogène à deux atmosphères absolues et on déclenche agitation et chronomètre. On note alors les variations de la pression en fonction du temps. Quand la pression arrive à 1 atmosphère, on recharge à 2 atmosphères absolues, et on effectue ainsi des passes successives. Eventuellement, on procède à des prélèvements sur le milieu de réaction de la même façon que ci-dessus.

Cette méthode, abondamment illustrée dans des travaux antérieurs (22) permet non seulement de suivre l'évolution de la vitesse de réaction pour une pression donnée d'hydrogène, mais encore de mettre en évidence l'influence de celle-ci lorsqu'elle varie.

2-2.- METHODES DE DOSAGE

2-21.- Composition des mélanges à doser

L'amination est suivie au cours du temps par des dosages effectués sur des prises qui ne doivent pas être trop importantes sous peine, lorsqu'on utilise un catalyseur hétérogène, de perturber le système en cours de transformation. En outre, plusieurs opérations analytiques sont nécessaires à la description quantitative de chaque prise que l'on doit donc souvent diluer par un solvant approprié pour la précision des parties aliquotes, ainsi que par ailleurs pour bloquer la transformation du système. Il faut donc disposer de méthodes analytiques suffisamment rapides et précises, qui soient applicables à de petites quantités de corps à doser (de l'ordre de 1.10^{-3} mole), présentes en faible concentration dans un solvant.

Comme il a été dit dans le paragraphe précédent, l'expérimentation a porté sur deux types distincts de réactions. Dans la synthèse de l'imine en milieu homogène, les substances en présence sont : l'acétone, l'isopropylamine, l'imine, l'eau et le solvant qui est toujours un alcool, éthylique généralement, isopropylique ou amylique tertiaire quelquefois.

Dans le cas des réactions catalytiques hétérogènes, et en particulier de l'hydrogénation des solutions d'acétone et d'isopropylamine, les dosages sont compliqués, comparativement au mélange précédent, par la présence de diisopropylamine, et il peut, en outre, se former secondairement de l'isopropanol. On a enfin envisagé la présence possible d'amine tertiaire, mais l'expérience montre qu'elle n'apparaît pas en quantité décelable, comme une méthode décrite ci-dessous permet de la vérifier.

Le solvant de l'hydrogénation est l'alcool éthylique en général, l'eau dans certaines expériences. Dans le cas le plus complexe, on se trouve donc en présence d'un mélange contenant les corps suivants : acétone, isopropylamine, imine, eau, diisopropylamine, isopropanol, dans un solvant.

2-22.- Principe de dosages

Six dosages ont été pratiqués et exploités seuls ou en combinaison pour déterminer la composition des échantillons des milieux réactionnels :

a) Dosage de l'isopropylamine

On la transforme, selon la méthode proposée par CRITCHFIELD et JOHNSON (23), en acide dithiocarbamique, par réaction avec un large excès de sulfure de carbone :



Dans un solvant convenable, cet acide peut être titré par la soude.

La méthode n'est pas applicable en présence de diisopropylamine.

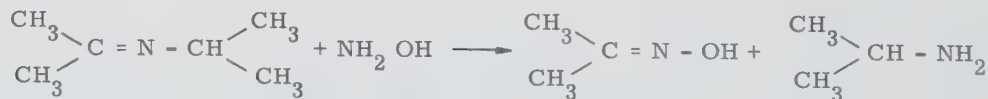
b) Dosage de l'alcalinité totale

L'ensemble des bases azotées : isopropylamine + imine + diisopropylamine est dosé par acidimétrie.

c) Dosage de l'acétone

On la transforme en oxime par réaction avec un excès d'hydroxylamine, selon la méthode indirecte proposée par PERRET (24). Un dosage acidimétrique permet ensuite de déterminer l'hydroxylamine non consommée ; on en déduit la teneur en acétone.

Dans le cas présent, le dosage est cependant compliqué par le fait que l'acétone peut se trouver en présence d'imine, d'isopropylamine et de diisopropylamine. On a vérifié par l'expérience directe que l'imine n'apparaît pas au dosage à l'hydroxylamine. Il semble probable, selon les résultats obtenus par CORDES et JENCKS (25) dans un cas similaire, qu'elle réagisse directement avec l'hydroxylamine pour donner d'une part, l'oxime de l'acétone, et d'autre part, l'isopropylamine d'après la réaction globale suivante :



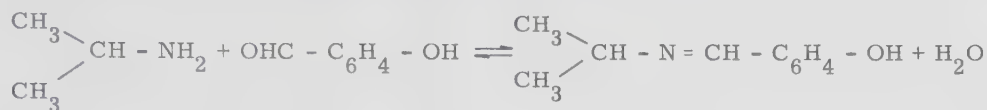
Au total, il y a compensation, en ce qui concerne l'alcalinité, entre l'apparition d'une molécule d'amine et la consommation d'une molécule d'hydroxylamine par molécule d'imine initiale.

Par contre, lorsque l'isopropylamine et la diisopropylamine sont présentes, il faut tenir compte de leur alcalinité pour obtenir la teneur réelle en acétone. Si l'échantillon ne contient pas de diisopropylamine, l'alcalinité due aux amines correspond à la seule isopropylamine, accessible par la méthode a. Dans le cas où les deux amines coexistent dans le mélange à doser, la méthode a se

trouvant en défaut, on dispose, non plus de l'alcalinité due aux seules amines, mais uniquement de la somme isopropylamine + diisopropylamine + imine déterminée par la méthode b. On ne peut plus alors obtenir que la somme acétone + imine (paragraphe 2-23).

d) Dosage de la diisopropylamine

On transforme l'amine primaire en base de SCHIFF selon la méthode de WAGNER, BROWN et PETERS (26), par action de l'aldéhyde salicylique en excès :



L'amine secondaire et éventuellement l'amine tertiaire, inchangées sont dosées par acidimétrie sans interférence de la base de SCHIFF qui est beaucoup plus faiblement basique.

e) Dosage de l'amine tertiaire

Comme proposé par WAGNER, BROWN et PETERS (27), on acétyle les amines primaire et secondaire par l'anhydride acétique. L'amine tertiaire non transformée est dosée par acidimétrie.

f) Dosage de l'isopropanol

On utilise la méthode classique qui consiste, après avoir oxydé l'alcool, à doser l'excès d'oxydant par iodométrie.

Cette méthode n'est évidemment pas applicable lorsque les mélanges à analyser proviennent d'expériences effectuées en présence d'un solvant alcoolique, comme l'éthanol.

Dans la pratique, les incompatibilités signalées imposent des limites dans l'application de ces six méthodes à l'étude de l'évolution des réactions d'amination. La réaction homogène de formation de l'imine est suivie par dosage de l'isopropylamine (a) et de la somme isopropylamine + imine (b). A l'aide de ces deux données et de l'équation stoechiométrique, on détermine facilement les quatre composés en présence : isopropylamine, acétone, imine, eau. La méthode c a été utilisée, dans des cas bien définis, à titre de vérification et dans le but de montrer l'absence de phénomènes secondaires notables dans la réaction.

Pour suivre les réactions catalytiques hétérogènes, on dose la somme isopropylamine + imine + diisopropylamine (b), la somme acétone + imine (c), la diisopropylamine (d), l'isopropanol (f), et on dispose, en outre, d'une donnée supplémentaire facilement accessible qui est la quantité d'hydrogène consommé. On ne peut plus atteindre directement les concentrations individuelles des réactifs : acétone, isopropylamine, imine, mais on établit des bilans globaux à partir des données obtenues, comme on le verra par la suite. Par contre, on suit facilement l'apparition des produits : diisopropylamine dans tous les cas, isopropanol quand on expérimente dans l'eau ou sans solvant.

Toutefois, ce dernier dosage (f) est d'une précision médiocre (3 à 4 %) quand on l'applique aux très faibles quantités d'isopropanol (de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole) contenues dans la plupart des mélanges obtenus lors des expériences d'amination. La méthode e a été utilisée pour confirmer l'absence d'amine tertiaire dans les produits de réaction (paragraphe 4-23).

Les méthodes a, b, c, d, ont été appliquées, pour vérification, aux corps purs ou à des mélanges synthétiques en solution dans l'alcool isopropylique (solvant généralement utilisé pour les dilutions). La précision n'est pas très élevée du fait que les dosages eux-mêmes ont été effectués sur de très petites quantités de substance, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$ mole, pour reproduire autant que possible les conditions imposées par l'étude cinétique. Les résultats sont présentés dans les tableaux I à IV. Leur reproductibilité est supérieure à leur précision et généralement meilleure que 1 %.

Tableau I
Dosage de l'isopropylamine.
(Méthode a)

Substance analysée	Quantité théorique $\times 10^3$ en mole	Quantité dosée $\times 10^3$ en mole	Ecart (%)
Isopropylamine	0,461	0,457	0,9
	0,755	0,764	1,2
	0,755	0,747	1,1
Imine	0,755	0	-
Acétone	1,091	0	-

Tableau II
Dosage de l'alcalinité totale.
(Méthode b)

Substance analysée	Quantité théorique $\times 10^3$ en mole	Quantité dosée $\times 10^3$ en mole	Ecart (%)
Isopropylamine	0,461	0,458	0,7
	0,755	0,760	0,7
	0,935	0,926	1,0
Imine	0,362	0,367	1,3
	0,596	0,591	0,8
	0,755	0,746	1,2
Diisopropylamine	0,809	0,824	1,8
	0,560	0,560	0
	0,560	0,522	1,4

Tableau III
Dosage de l'acétone.
(Méthode c)

Acétone Quantité théorique $\times 10^3$ en mole	Quantité dosée $\times 10^3$ en mole	Ecart (%)
0,545	0,532	2,4
0,755	0,735	2,6
1,091	1,072	1,7

Tableau IV
Dosage de la diisopropylamine.
(Méthode d)

Constituants de la solution analysée	Quantité théorique x 10 ³ en mole	Quantité ³ dosée x 10 ³ en mole	Ecart (%)
Isopropylamine Diisopropylamine	0,461 0,382	0,388 *	1,5
Isopropylamine Imine Diisopropylamine	0,461 0,362 0,382	0,384	0,5
Isopropylamine Imine Diisopropylamine	0,461 0,362 0,764	0,756	1,0
* Figure 2			

On rencontrera, au cours de l'étude qui suit, plusieurs exemples d'utilisation des méthodes qui viennent d'être exposées. Dans tous les cas, bien que les dosages, comme il a déjà été noté, aient dû être effectués sur de très faibles quantités de produit, ce qui en limite la précision effective, on verra que celle-ci reste largement suffisante en pratique et que la validité des résultats cinétiques n'en est pas affectée.

2-23.- Modes opératoires

Méthode a : Dosage de l'isopropylamine

Dans un erlenmeyer de 200 cm³, on introduit 75 cm³ d'isopropanol et l'échantillon à analyser contenant environ 1.10⁻³ mole d'amine. On ajoute 5 gouttes de phénolphthaléine à 1 % et 5 cm³ de sulfure de carbone. On titre par une solution aqueuse de soude 0,25 N. Le virage correspond au moment où le milieu prend une coloration rose violacé, stable au moins 1 minute.

On effectue de la même manière un essai témoin de l'isopropanol.

La teneur en isopropylamine résulte de la différence entre les quantités de soude utilisées pour le dosage et pour le témoin.

Si l'échantillon est acide ou basique à la phénolphthaléine, on le neutralise avant de faire le dosage. Par exemple, dans les expériences effectuées en présence de soude, il faut neutraliser l'échantillon, dissous dans l'isopropanol, par une solution d'acide chlorhydrique, avant d'ajouter le sulfure de carbone. Dans les expériences faites en présence de sel d'amine, on neutralise, dans les mêmes conditions, par la solution de soude.

La diisopropylamine peut réagir, de la même manière que l'isopropylamine, avec le sulfure de carbone, pour former un acide dithiocarbamique. Mais, dans les conditions indiquées, cette réaction n'a lieu qu'à concurrence de 4 à 8 % et n'est que très difficilement reproductible.

L'éthanol gêne par formation de xanthate et sa teneur dans le milieu de dosage doit être

inférieure à 2 % du volume total obtenu.

L'imine et l'acétone qui se trouvent dans les mélanges à doser (en quantités toujours inférieures à 1.10^{-3} mole) n'interfèrent pas.

Méthode b : Dosage de l'alcalinité totale.

On dissout l'échantillon dans un alcool, méthylique par exemple. On titre au moyen d'acide chlorhydrique en solution dans l'éthanol. Le bleu de bormophénol, qui donne les meilleurs résultats en milieu alcoolique, est utilisé comme indicateur.

Méthode c : Dosage de l'acétone.

Dans un erlenmeyer de 100 cm³, on mélange 10 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (à 50 g/l dans l'alcool méthylique et contenant 0,01 % de bleu de bromophénol), préalablement neutralisée au rouge verdâtre, et 5 cm³ de potasse alcoolique 0,5 N. On y ajoute l'échantillon contenant environ 1.10^{-3} mole d'acétone (libre ou sous forme d'imine). Le flacon soigneusement bouché, est laissé 30 minutes à la température ordinaire.

On titre alors par une solution 0,5 N d'acide chlorhydrique dans l'éthanol jusqu'à virage du bleu au jaune citron.

On fait un essai témoin, dans les mêmes conditions, sur le mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et de potasse.

Il faut, dans la pratique, éviter la présence d'eau en quantité notable car elle diminue la netteté du virage de l'indicateur.

Quand l'échantillon ne contient que de l'acétone, la différence entre les quantités d'acide chlorhydrique nécessaires pour neutraliser respectivement les réactifs de dosage (essai témoin) et l'ensemble réactifs + échantillon (essai réel), fournit directement la teneur en acétone : un équivalent d'acide correspond à une mole de composé carbonyle.

Tableau V
Combinaison des méthodes b et c

Substance à analyser	Quantité théorique x 10 ³ en mole	cm ³ de solution de HCl 0,49 N		c.10 ³ en moles	b.10 ³ en moles	Résultat global (b+c) 10 ³ en moles
		(c)	(b)			
Acétone	1,091	2,89	-	1,072	-	1,072
Imine	0,755	5,09	1,52	0	0,746	0,741
	0,755	5,06	1,51	0	0,740	0,750
	0,755	5,06	1,52	0	0,746	0,756
Isopropylamine	0,935	6,98	1,89	-0,931	0,926	0
Diisopropylamine	0,560	6,18	1,12	-0,538	0,548	0

Si on dose de la même façon un échantillon contenant seulement de l'isopropylamine ou de la diisopropylamine, le même calcul donne un résultat c négatif. Comme on l'attend, l'expérience montre qu'en valeur absolue il est égal à l'alcalinité totale b de l'échantillon (tableau V). Dans la pratique, si l'une de ces amines accompagne l'acétone dans la prise d'essai, il faut donc prendre comme valeur de référence, le volume d'acide chlorhydrique correspondant au témoin plus celui nécessaire à la neutralisation des amines (b). Par différence entre cette valeur de référence et celle trouvée pour l'essai réel, on obtient comme ci-dessus la teneur en acétone.

L'essai témoin pour la méthode c correspond à $5,08 \text{ cm}^3$ de solution $0,49 \text{ N}$ d'acide chlorhydrique dans l'éthanol.

Quand on traite enfin un échantillon ne contenant que de l'imine, l'expérience montre que le témoin et l'échantillon consomment au dosage la même quantité d'acide chlorhydrique, aux erreurs expérimentales près, et on trouve sensiblement $c = 0$ (tableau V).

Les solutions que l'on doit analyser au cours de l'étude cinétique contiennent dans certains cas tous les constituants énumérés ci-dessus. Comme les méthodes utilisées ne permettent plus alors de déterminer l'alcalinité due aux amines seules, on ne peut pas calculer la teneur en acétone. On fait dans ce cas, intervenir dans la valeur de référence l'alcalinité de la somme isopropylamine + diisopropylamine + imine, déterminée par la méthode b . Les exemples donnés dans le tableau V montrent que le calcul fournit alors la teneur en acétone + imine.

Si l'échantillon ne contient pas de diisopropylamine, on peut tenir compte de l'alcalinité de l'isopropylamine seule (méthode a) et obtenir la teneur en acétone.

Méthode d : Dosage de la diisopropylamine.

Dans un bécher de 100 cm^3 , on ajoute l'échantillon, contenant environ $1 \cdot 10^{-3}$ mole d'amine, à 50 cm^3 d'éthanol et 5 cm^3 d'aldéhyde salicylique. On laisse 30 minutes à la température ordinaire puis on dose par conductimétrie avec une solution $0,25 \text{ N}$ d'acide chlorhydrique dans l'éthanol.

Comme proposé dans une autre publication (28), on a remplacé la potentiométrie utilisée dans la méthode originale (26) par la conductimétrie, plus reproductible et souvent plus précise.

La quantité d'acide nécessaire pour atteindre le premier point anguleux de la courbe conductimétrique correspond à la teneur en diisopropylamine (plus, éventuellement l'amine tertiaire). La figure 2 représente un tel dosage.

L'imine aliphatique $[(N\text{-isopropyl}) \text{ isopropylimine}]$ est sans influence sur le résultat.

On doit éviter la présence d'eau à des teneurs supérieures à environ 4 % du volume au moment du dosage.

Méthode e : Dosage de l'amine tertiaire.

Dans un ballon, on porte doucement à reflux pendant une heure l'échantillon, contenant $1 \cdot 10^{-3}$ mole d'amine, en présence de 20 cm^3 d'anhydride acétique et de 2 cm^3 d'acide acétique cristallisable. Le contenu du ballon est repris, après refroidissement, par 50 cm^3 d'alcool. L'amine tertiaire éventuellement présente reste inchangée et peut être dosée acidimétriquement.

Dans la méthode originale de WAGNER, BROWN et PETERS (27), on procède au dosage par potentiométrie, à l'aide d'une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique. Comme dans le dosage précédent, il est préférable d'opérer par conductimétrie et, comme SIGGIA, HANNA et KERVENSKI (29), on utilise une solution $0,25 \text{ N}$ d'acide chlorhydrique dans un alcool, en l'occurrence l'éthanol. La teneur en amine tertiaire est déterminée par le premier point anguleux de la courbe conductimétrique.

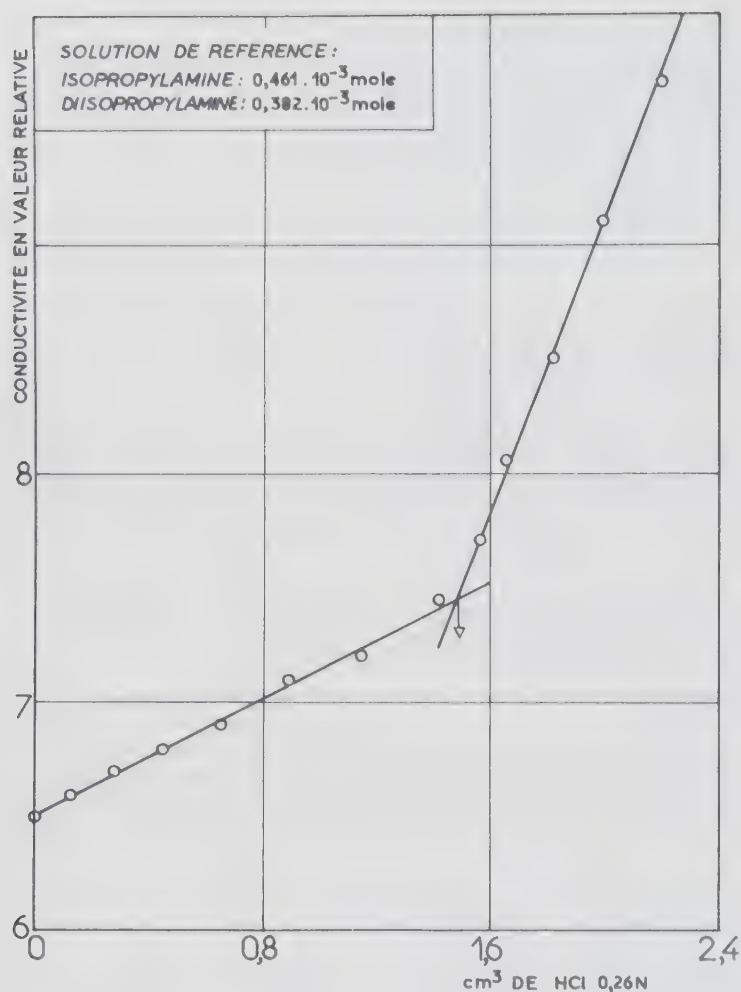


Fig. 2. Dosage de la diisopropylamine. (méthode d).

L'acétone, présente initialement (moins de 1.10^{-3} mole dans l'échantillon), ne gêne pas le dosage, dans les conditions décrites ci-dessus.

2-3.- PRODUITS UTILISES

Acétone : séchée sur carbonate de potassium anhydre, filtrée et ensuite redistillée.

Isopropylamine : portée à reflux sur baryte anhydre, puis distillée, à nouveau portée à reflux sur sodium, puis redistillée.

Diisopropylamine : traitée de la même façon que l'isopropylamine.

(N-isopropyl) isopropylimine : elle est préparée suivant la méthode décrite par NORTON et coll. (13)

On mélange des quantités équimoléculaires d'acétone et d'isopropylamine en présence

Il est nécessaire d'effectuer l'opération préliminaire d'acétylation à chaud car, après traitement à la température ordinaire, la diisopropylamine apparaît encore au dosage. Dans les deux cas, l'isopropylamine et l'imine sont acétylées.

L'isopropanol présent dans les prises d'essai peut également être transformé dans ces conditions, mais l'acétylation des amines n'en demeure pas moins quantitative. La présence d'eau doit être évitée au maximum (moins de 2 % du volume total soumis au dosage).

Méthode f :

Dosage de l'isopropanol.

On utilise, pour un échantillon renfermant environ $0,3.10^{-3}$ mole d'isopropanol un mélange oxydant contenant 10 cm^3 de solution aqueuse de bichromate de potassium 0,1 N et 50 cm^3 d'acide sulfurique à 60 %. Le produit est laissé pendant 30 minutes à la température ordinaire puis dilué avec quatre fois son volume d'eau distillée. On ajoute 5 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à 20 %. L'iode libérée est titrée par une solution d'hyposulfite 0,1 N.

Par différence entre un essai témoin et l'essai réel, on détermine la teneur de l'échantillon en isopropanol : 1 cm^3 d'hyposulfite 0,1 N correspond à $0,05.10^{-3}$ mole d'isopropanol.

d'acide chlorhydrique concentré comme catalyseur. On laisse la réaction se poursuivre 12 heures. On traite ensuite le mélange par de la soude caustique solide pour éliminer l'eau formée. La phase organique décantée est alors distillée à la pression atmosphérique. L'imine passe à 93 °C.

$$\begin{array}{c} 20 \\ n \\ D \end{array} = 1,410$$

$$\begin{array}{c} 20 \\ d \\ 4 \end{array} = 0,747$$

Eau: Bipermutée

Alcool éthylique anhydre . : Obtenu à partir de l'alcool à 99,5 % par traitement à reflux avec de l'éthylate de magnésium et redistillation

Catalyseur au platine (5 %) : Déposé sur charbon pulvérisé (Baker)

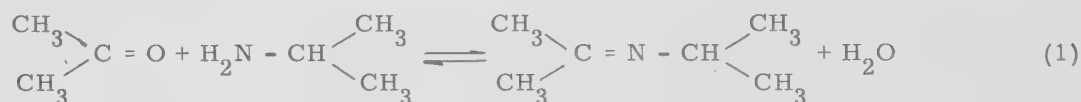
Nickel de Raney : Obtenu par action de la soude sur un alliage aluminium-nickel (50/50).

3.- ETUDE DE LA REACTION HOMOGENE ENTRE L'ACETONE ET L'ISOPROPYLAMINE

Dans la plupart des travaux consacrés à l'établissement des schémas réactionnels, on se heurte à l'impossibilité de mettre en évidence comme tels les corps intermédiaires dont on est amené à présumer l'intervention et on doit généralement conclure par des preuves indirectes. Dans le cadre de la présente étude, il se trouve cependant que, dans un cas au moins, il est possible de former et d'isoler l'imine intermédiaire et d'étudier son hydrogénation catalytique.

3-1.- CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA REACTION

Lorsqu'on met en présence de l'acétone et de l'isopropylamine, soit en l'absence de solvant, soit en solution, on obtient l'imine correspondante ou (N-isopropyl) isopropylimine et l'eau complémentaire :



La transformation est cependant limitée par la réaction inverse et il s'agit en fait d'un équilibre. Elle a lieu visiblement en phase liquide homogène et s'accompagne d'un dégagement de chaleur notable.

3-11.- Réaction sans solvant

La transformation des réactifs utilisés sans dilution a été étudiée par NORTON et collaborateurs (13). Ils ont, d'une part, synthétisé l'imine de la manière qui a été indiquée plus haut et, d'autre part, précisé certaines des caractéristiques essentielles de la réaction. Ils trouvent qu'en partant de concentrations équimoléculaires d'acétone et d'isopropylamine, l'équilibre est atteint pour un taux de transformation de 63 % à 30 °C. La vitesse de la transformation est augmentée par adjonction d'acide chlorhydrique en petite quantité et cet effet est d'autant plus marqué qu'on ajoute plus d'acide. Dans la mesure où l'acide ne vient pas neutraliser une partie trop importante de l'isopropylamine, les concentrations à l'équilibre ne sont pas notablement modifiées. Comme on peut l'attendre, une élévation de température fait croître la vitesse d'établissement de l'équilibre ; par contre, elle fait rétrograder celui-ci, ce qui confirme le caractère exothermique de la transformation. La réaction est commodément suivie par la variation de l'indice de réfraction du mélange.

Pour des raisons qui seront précisées plus bas, on a reproduit quelques essais sans solvant avant d'aborder l'étude de la réaction en solution. En dehors d'une bonne confirmation d'ensemble des résultats de NORTON, le principal enseignement qu'on en a tiré est l'importance

du contrôle du milieu réactionnel et plus précisément de son "acidité". NORTON cite une expérience effectuée à 30 °C, sans addition d'acide, dans laquelle l'indice de réfraction du mélange initial ne varie pas pendant au moins 100 minutes. Cet essai a été repris à 29 °C pour des quantités équimoléculaires d'acétone et d'isopropylamine purifiées comme indiqué ci-dessus : en 100 minutes, l'indice de réfraction est passé de 1,368 à 1,372 contre 1,402 à l'équilibre. La vitesse de réaction n'a donc pas été tout à fait nulle.

Il est par conséquent très important de placer le système sous gaz inerte, sous azote par exemple. En effet, le gaz carbonique, en présence des traces d'humidité qu'il est difficile d'éviter complètement, peut lui aussi catalyser la réaction : avec 0,65 % en mole de gaz carbonique par rapport à l'amine, l'équilibre est quasiment atteint en 35 minutes environ. Avec 1,24 % d'acide chlorhydrique, il suffit d'un temps de l'ordre de 25 minutes.

Déjà par cet examen superficiel, il apparaît que l'espèce catalytique importante est l'acide conjugué de l'isopropylamine $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{NH}_3^+$ et que l'anion ne joue tout au plus qu'un rôle secondaire.

Enfin, on peut vérifier l'existence de l'équilibre en partant d'un mélange équimoléculaire d'imine et d'eau. L'indice de réfraction se stabilise à la même valeur que précédemment. On vérifie bien entendu que l'acide conjugué de l'imine, puis de l'amine, formé par adjonction d'une petite quantité d'acide chlorhydrique par exemple, catalyse aussi la réaction inverse.

3-12.- Réaction en solution

On pourrait certainement envisager de poursuivre l'étude de l'amination réductrice de l'acétone sans utiliser de solvant, en particulier avec l'isopropylamine. Cependant, le présent travail vise à étendre les résultats au cas de l'ammoniac et, dans ces conditions, les difficultés opératoires s'accumulent rapidement.

Il est clair d'autre part que celles-ci se réduisent si l'on dissout l'ammoniac dans un solvant qui peut être l'eau ou l'un des premiers termes de la série des alcools. En vue de cette généralisation, toute l'étude a été faite en utilisant des solvants, ce qui présente également l'avantage habituel de minimiser l'influence des variations du milieu en cours de réaction.

En ce qui concerne l'étude de la réaction homogène, l'existence de l'équilibre dont l'un des produits est l'eau, interdit d'utiliser cette dernière comme solvant. On a donc choisi un alcool qui, sauf spécification contraire, sera toujours dans la suite l'alcool éthylique. On verra cependant que les résultats obtenus permettent d'éclairer ce qui se passe lorsqu'on choisit l'eau comme solvant dans la réaction complexe d'amination. Lorsqu'on opère avec un solvant, l'indice de réfraction de l'ensemble ne varie plus assez pour qu'il puisse servir de moyen d'analyse et on utilise alors les méthodes plus générales décrites dans le chapitre précédent.

3-2.- ETUDE DE L'EQUILIBRE

Dans l'éthanol, le système acétone-isopropylamine évolue de la même façon que sans solvant, c'est-à-dire qu'il donne lieu à un équilibre. Cependant, il n'est pas obligatoire de catalyser la transformation par un acide : en tant que solvant hydroxylique, l'éthanol suffit à provoquer la réaction. La plupart des expériences ont été réalisées à 29 °C, car les bilans analytiques montrent qu'à des températures de cet ordre, aucun produit secondaire ne se forme en quantité décelable, comme on le voit dans le tableau VI.

Tableau VI

Contrôle de la sélectivité des réactions directe et inverse

Du fait que, dans les trois expériences ci-dessous, on met en oeuvre chacun des réactifs en concentration équimoléculaire, on doit avoir, au cours de la réaction, identité entre [alcalinité totale] et [acétone + imine] ainsi qu'entre [isopropylamine] et [acétone] s'il n'y a pas de réactions secondaires notables.

Solvant	Réactifs	Temps mn	(1) Alcalini- té totale eq. 1^{-1}	(2) Acétone + imine mol. 1^{-1}	(3) Ecart % (1)-(2)	(4) Isopropyl- amine mol. 1^{-1}	(5) Imine (1)-(4) mol. 1^{-1}	(6) Acétone (2)-(5) mol. 1^{-1}	Ecart % (4)-(6)
Ethanol	Acétone	7	0,755	0,755	0	0,634	0,121	0,634	0
		80	0,756	0,751	+ 0,7	0,346	0,410	0,341	+ 1,4
		170	0,752	0,747	+ 0,7	0,312	0,440	0,307	+ 1,6
	Isopropyl- amine	moyenne	0,754	0,751	+ 0,4				
Ethanol	Imine	17	0,743	0,748	- 0,7	0,126	0,617	0,131	- 4,0
		68	0,743	0,737	+ 0,8	0,263	0,480	0,257	+ 2,2
		120	0,740	0,740	0	0,290	0,450	0,290	0
	Eau	137	0,743	0,739	+ 0,5	0,288	0,455	0,284	+ 1,4
		moyenne	0,742	0,741	+ 0,1				
Eau	Acétone	12	0,792	0,787	+ 0,6	Dans ce cas, la quantité d'imine qui se forme est de l'ordre de $0,026 \text{ mol. } 1^{-1}$, soit 3,2 % d'amine transformée. Le dosage de l'isopropylamine ne peut rendre compte, de manière valable, de variations aussi faibles.			
		57	0,776	0,764	+ 1,5				
		110	0,789	0,774	+ 1,9				
	Isopropyl- amine	150	0,781	0,764	+ 2,2				
		moyenne	0,784	0,772	+ 1,5				

Tableau VII

Réaction homogène inverse

T = 29 °C

Solvant : Ethanol

Volume total : 100 cm^3 Concentrations initiales : $[\text{imine}]_0 = [\text{eau}]_0 = 0,743 \text{ mol. } 1^{-1}$

Les dosages sont effectués sur 1 cm^3 de la solution d'expérience. L'alcalinité totale doit théoriquement rester constante et égale à la concentration initiale d'imine. Expérimentalement, elle varie un peu mais d'une manière qui n'est pas significative.

Les résultats marqués d'un astérisque proviennent d'une expérience distincte de celle qui fournit les valeurs non marquées (voir figure 3, courbe II).

Temps mn	Dosage de l'alcalinité totale		Dosage de l'isopropylamine		Imine
	cm^3 solution HCl 0,287 N	eq. 1^{-1}	cm^3 solution NaOH 0,244 N	mol. 1^{-1}	mol. 1^{-1}
4	2,59	0,743	0,205	0,050	0,69
* 8	2,58	0,740	0,320	0,078	0,66
17	2,59	0,743	0,515	0,126	0,62
* 25	2,59	0,743	0,640	0,156	0,59
34	2,60	0,746	0,765	0,187	0,56
* 42	2,60	0,746	0,860	0,210	0,54
51	2,60	0,746	0,955	0,233	0,51
* 59	2,58	0,740	1,000	0,244	0,50
68	2,59	0,743	1,075	0,263	0,48
* 76	2,58	0,740	1,080	0,264	0,48
90	2,58	0,740	1,135	0,277	0,46
* 106	2,58	0,740	1,170	0,286	0,46
120	2,58	0,740	1,190	0,290	0,45
* 137	2,59	0,743	1,180	0,288	0,46
155	2,59	0,743	1,220	0,298	0,45
* 174	2,59	0,743	1,220	0,298	0,45

La figure 3 montre que les résultats obtenus sont parfaitement cohérents, que l'on parte d'acétone et d'isopropylamine ou d'imine et d'eau. Dans les deux cas on a mis en oeuvre des concentrations équimoléculaires de chacun des réactifs (0,75 mole par litre). Par ailleurs, chacun des essais a été doublé et la concordance des points expérimentaux provenant d'expériences différentes témoigne de la bonne reproductibilité des résultats. Dans le tableau VII, on a rassemblé, à titre d'exemple, les données numériques qui ont servi à tracer l'une des courbes de la figure 3.

La constante d'équilibre est déterminée à l'aide des concentrations mesurées en fin de réaction, c'est-à-dire lorsque le système n'évolue plus de manière décelable, et elle est définie par la relation :

$$K_c = \frac{[\text{Imine}] [\text{Eau}]}{[\text{Isopropylamine}] [\text{Acétone}]} \quad (2)$$

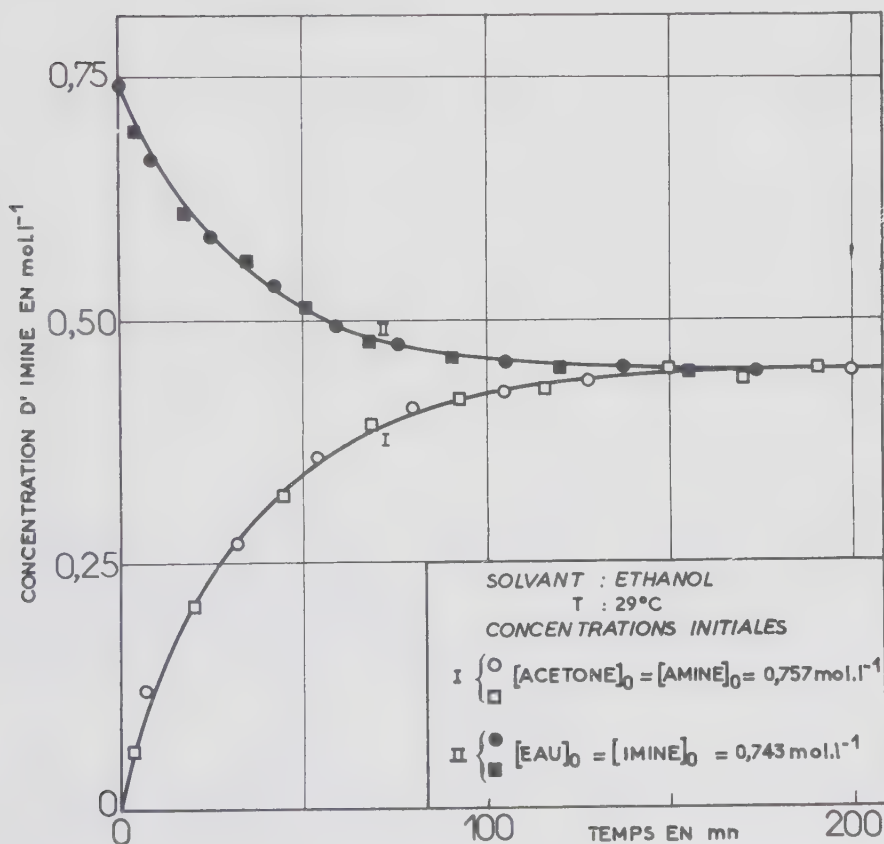


Fig. 3. Equilibre : acétone + isopropylamine $\rightleftharpoons$ imine + eau.

Selon les expériences effectuées sur la réaction directe, à partir de concentrations équimoléculaires, on la trouve égale en moyenne à 2,10 à 29 °C (tableau VIII) tandis que la réaction inverse conduit en moyenne à la valeur 2,08 (tableau XII). La légère différence qui subsiste peut être attribuée à des imprécisions expérimentales et aussi au fait que l'équilibre n'est jamais atteint en toute rigueur. La moyenne de ces deux valeurs, soit 2,09, est certainement avec une bonne précision celle de la constante d'équilibre. Notons que l'équilibre correspond alors à un taux de transformation de 59,1 % à partir d'acétone et d'isopropylamine en concentrations égales contre 63,5 % sans solvant.

Tableau VIII

Réaction homogène directe

Concentration initiale d'acétone : $[\text{acétone}]_0 = [\text{isopropylamine}]_0$ sauf pour les trois derniers essais à 29 °C effectués avec $[\text{acétone}]_0 = 0,82 \text{ mol. l}^{-1}$

Solvant : éthanol

Température °C	Concentration initiale d'isopropylamine mol. l ⁻¹	Constante d'équilibre expérimentale K _C	Constante de vitesse k _o x 10 ² mol. l ⁻¹ . l mn ⁻¹
29	0,98	2,0	2,6
	0,80	2,3	2,9
	0,82	2,3	2,4
	0,81	2,2	2,4
	0,75	2,1	2,7
	0,76	2,2	2,6
	0,60	1,9	2,6
	0,45	1,8	3,0
		moyenne : 2,10	moyenne : 2,65
	0,34	1,5	2,4
	1,16	2,4	3,1
	1,73	2,0	2,3
		moyenne : 1,97	moyenne : 2,60
20	0,76	2,7	1,8
33	0,76	1,7	2,9
38,5	0,77	1,4	3,5
47	0,76	1,0	4,6

La précision de la détermination de K_c s'affaiblit rapidement lorsque les concentrations des réactifs sont dans un rapport qui s'éloigne de la stoechiométrie, en raison des difficultés du dosage. Pour de tels essais, la moyenne s'établit cependant à $K_c = 1,97$, valeur qui se compare favorablement avec la précédente. Comme il s'agit d'une constante d'équilibre calculée en termes de concentrations, et non d'activités thermodynamiques, on ne peut cependant pas décider s'il s'agit là d'une légère erreur systématique ou d'une variation réelle. Il semble qu'on puisse pencher pour la première hypothèse en raison de la faible différence constatée en ce qui concerne le taux d'avancement à l'équilibre lorsqu'on passe des réactifs purs à la solution diluée dans l'éthanol, c'est-à-dire lorsque le milieu réactionnel subit une modification relativement très importante.

Les tableaux VIII et XII contiennent également des résultats obtenus à 20, 33, 33,5, 38,5 et 47 °C. On voit que la constante d'équilibre diminue lorsque la température augmente. On peut en principe déduire de cette variation la valeur de l'exothermicité de la réaction. En fait, le nombre des mesures effectuées à des températures différentes de 29 °C devrait être plus grand pour pouvoir utiliser des valeurs moyennes. En tenant compte également des valeurs de la constante d'équilibre mesurées en présence d'acide, comme indiqué plus loin, il apparaît simplement que la variation d'enthalpie de la réaction est de l'ordre de - 5 kcal. mol.⁻¹.

3-3. - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DIRECTE

3-31. - Ordres et constante de vitesse de la réaction "spontanée"

La cinétique formelle de la réaction directe, c'est-à-dire de la formation de l'imine, ne présente pas de complication particulière. Pour des raisons évidentes, on est amené à postuler un ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, soit un ordre global égal à 2, et on le vérifie expérimentalement. Dans les expressions cinétiques, il faut tenir compte que la réaction est équilibrée et, en faisant sur l'ordre de la réaction inverse la même hypothèse que pour la réaction directe, il vient pour la vitesse mesurée positivement dans le sens de la formation de l'imine :

$$\vec{v} = \frac{dx}{dt} = \vec{k}_0 (a - x) (b - x) - \overleftarrow{k}_0 x^2 \quad (3)$$

équation où les symboles représentent respectivement :

a : la concentration initiale d'acétone

b : la concentration initiale d'isopropylamine

x : la concentration courante en imine (et en eau)

$\vec{k}_0$ et $\overleftarrow{k}_0$: les constantes de vitesse des réactions directe et inverse liées par la relation :

$$\frac{\vec{k}_0}{\overleftarrow{k}_0} = K_c = \frac{x_e^2}{(a - x_e) (b - x_e)}$$

x_e étant la concentration d'imine à l'équilibre.

En particulier, lorsque l'acétone et l'isopropylamine sont employées en concentrations égales ($a = b$), on obtient par intégration (30) :

$$\vec{k}_0 t = \frac{x_e}{2a(a - x_e)} \quad \text{Log} \quad \frac{x_e + \left(1 - \frac{2x_e}{a}\right)x}{x_e - x} \quad (4)$$

Pour la commodité des calculs, on utilise les logarithmes décimaux :

$$\log \frac{x_e + \frac{a - 2x_e}{a}x}{x_e - x} = \frac{2a(a - x_e)}{2,303 x_e} \vec{k}_0 t \quad (5)$$

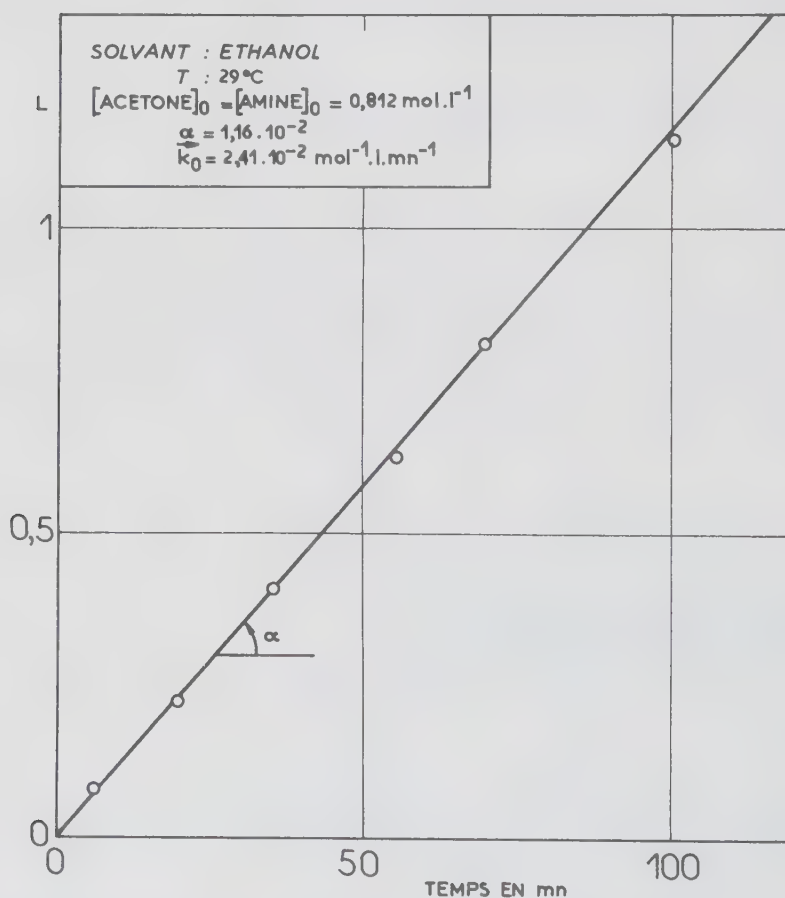


Fig. 4. Réaction directe : acétone + isopropylamine $\rightarrow$ imine + eau

et la vérification consiste à porter graphiquement en fonction du temps le premier membre, calculé sur les données expérimentales : on doit obtenir une droite dont la pente permet de calculer la constante de vitesse $\vec{k}_0$.

Le tableau IX donne un exemple d'un tel calcul et les résultats sont illustrés par la figure 4, la lettre L représentant le premier membre de l'équation précédente. On voit que les points d'origine expérimentale s'alignent parfaitement jusqu'à un avancement de la réaction de 94 % par rapport à l'équilibre.

La pente de la droite est égale à $1,16 \cdot 10^{-2}$ et on calcule ainsi :

$$\vec{k}_0 = 2,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1}$$

à 29 °C.

Pour l'ensemble des essais effectués à la même température à partir de concentrations dans le rapport stoechiométrique (tableau VIII), la constante de vitesse de la réaction directe s'établit en moyenne à :

$$\vec{k}_0 = 2,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1}$$

Tableau IX

Détermination de la constante de vitesse de la réaction directe

T = 29 °C

Solvant : Ethanol

a : concentration initiale : $[\text{acétone}]_0 = [\text{isopropylamine}]_0 = 0,812 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

x_e : concentration à l'équilibre : $[\text{imine}]_e = [\text{eau}]_e = 0,483 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$K_c = 2,16$$

$$\vec{k}_0 = \frac{\Delta L}{\Delta t} \cdot \frac{2,303 x_e}{2a(a - x_e)} = 2,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1} \quad (\text{voir fig. 4})$$

Temps en minutes	Concentration courante de l'imine x mol. l ⁻¹	Avancement % par rapport à l'équilibre x 100 $\frac{x}{x_e}$	$u = \frac{x_e + \frac{a-2x_e}{a} x}{\frac{x}{x_e} - x}$	L = log ₁₀ u
6	0,093	19	1,19	0,076
20	0,220	46	1,68	0,224
36	0,318	66	2,56	0,409
53	0,386	80	4,21	0,624
70	0,421	87	6,50	0,813
100	0,454	94	13,70	1,137

On peut également utiliser les données expérimentales obtenues à partir de concentrations inégales de réactifs. Dans ce cas, le calcul se complique cependant un peu, l'expression (5) étant remplacée par la suivante :

$$\log \frac{\left[\frac{(a+b+m) K_c}{2(K_c-1)} - x \right]}{\left[\frac{(a+b-m) K_c}{2(K_c-1)} - x \right]} \frac{\left[a+b-m \right]}{\left[a+b+m \right]} = \frac{m}{2,303} \frac{\vec{k}_o}{t} \quad (6)$$

où :

$$m = \left[(a+b)^2 - \frac{4(K_c-1)ab}{K_c} \right]^{1/2}$$

Les résultats sont un peu moins précis que les précédents mais se répartissent autour d'une valeur moyenne égale à $2,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. mn}^{-1}$.

3-32.- Effet des acides et des bases

a) Effet catalytique des acides,

Tous les essais précédents ont été réalisés en veillant attentivement à éviter la présence d'acides et en particulier de gaz carbonique. Pour étudier l'influence des acides au contraire, on les introduit en quantités variables et connues dans le système et on mesure la vitesse de réaction.

L'exploitation des résultats pose un problème particulier du fait que la force motrice de la réaction en ce qui concerne l'isopropylamine est la concentration de celle-ci à l'état de base libre. Mais l'acide présent se partage entre l'isopropylamine et l'imine produite par la réaction dans des proportions que l'on ignore a priori, à moins de connaître leurs constantes de basicité respectives dans l'alcool éthylique. En fait, on sait par des exemples analogues que les imines sont généralement des bases beaucoup plus faibles que les amines et on est amené à supposer, dans le cas présent, que la base engagée dans le sel de l'acide utilisé est en pratique la seule isopropylamine.

Les éléments expérimentaux qui confirment ce point de vue sont la concordance générale des résultats lorsqu'on fait varier la concentration initiale d'isopropylamine et surtout que, après déduction de l'amine salifiée, l'on retrouve bien ainsi la constante d'équilibre mesurée en l'absence d'acide. En outre, cette hypothèse est corroborée par la possibilité d'exploiter les résultats cinétiques sur la base d'un ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, dont l'amine sous forme de base neutre, pour la réaction directe, et des produits pour la réaction inverse. Le tableau X présente un certain nombre de résultats obtenus de cette façon.

Tableau X
Influence des sels d'amine sur la vitesse
de la réaction homogène directe

Concentration initiale d'acétone : $[\text{acétone}]_0 = [\text{isopropylamine}]_0$

sauf pour le premier et le quatrième essais à 29 °C effectués avec $[\text{acétone}]_0 = 0,82 \text{ mol.l}^{-1}$.
Solvant : Ethanol

Température °C	Concentration initiale d'isopropyla- mine mol. l ⁻¹	Sel d'amine $[\text{C}_3\text{H}_7 \text{NH}_3^+]$ eq. l ⁻¹	Constante d'équilibre expérimentale K_c	Constante de vitesse $\vec{k} \times 10^2$ mol ⁻¹ . l. mn ⁻¹
29	0,80	0,024	2,0	3,4
	0,81	0,024	2,1	3,6
	0,81	0,036*	1,9	4,1
	0,77	0,047	1,8	4,5
	0,81	0,048	2,1	4,3
	0,84	0,069 *	1,7	5,1
			moyenne : 1,94	
3	0,82	0,118	4,1	1,9
8,5	0,82		3,3	2,6
13,5	0,81		2,7	3,3
18	0,83		2,2	4,4
29	0,82		-	7,4 **

* Expériences effectuées en présence d'acétate (dans les autres cas, on utilise le chlorhydrate).

** Valeur obtenue par extrapolation de la droite III de la fig. 7.

La variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration du sel d'amine est représentée par la fig. 5. A 29 °C, dans l'éthanol, la vitesse de la réaction directe peut ainsi se représenter en mol. l⁻¹, mn⁻¹ par l'expression :

$$\vec{v} = \left[2,65. 10^{-2} + 0,38 \left[\text{R NH}_3^+ \right] \right] (a - x) (b - x) \quad (7)$$

où $[\text{R NH}_3^+]$ représente la concentration en forme acide conjuguée de l'amine.

Notons que, pour confirmer l'indifférence de la réaction à l'anion de l'acide, que l'on pouvait déduire des essais semi-quantitatifs effectués avec le gaz carbonique, deux des

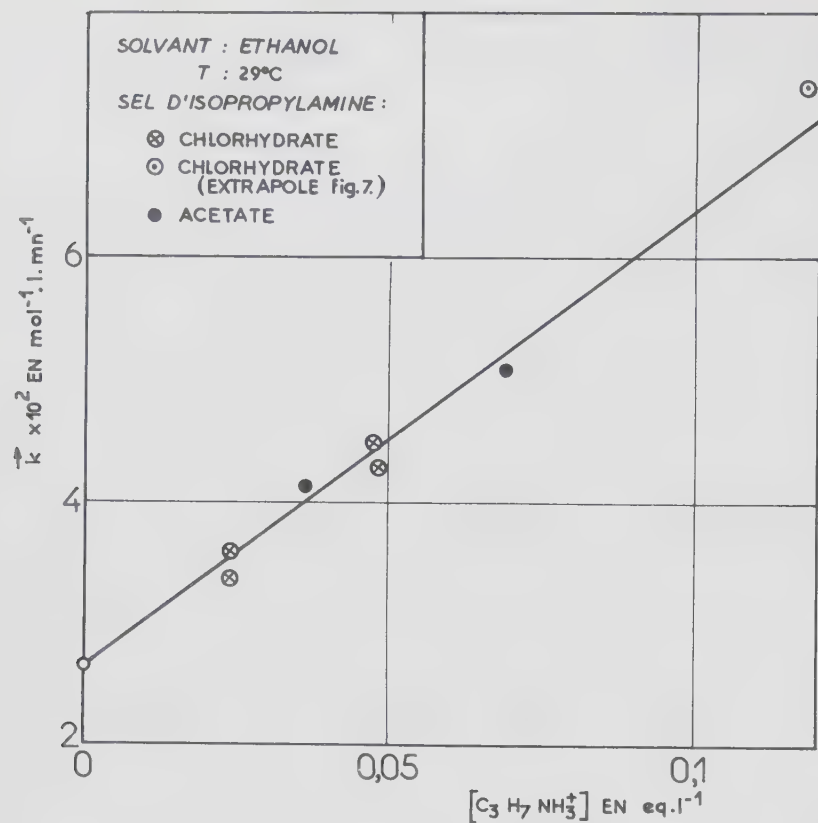
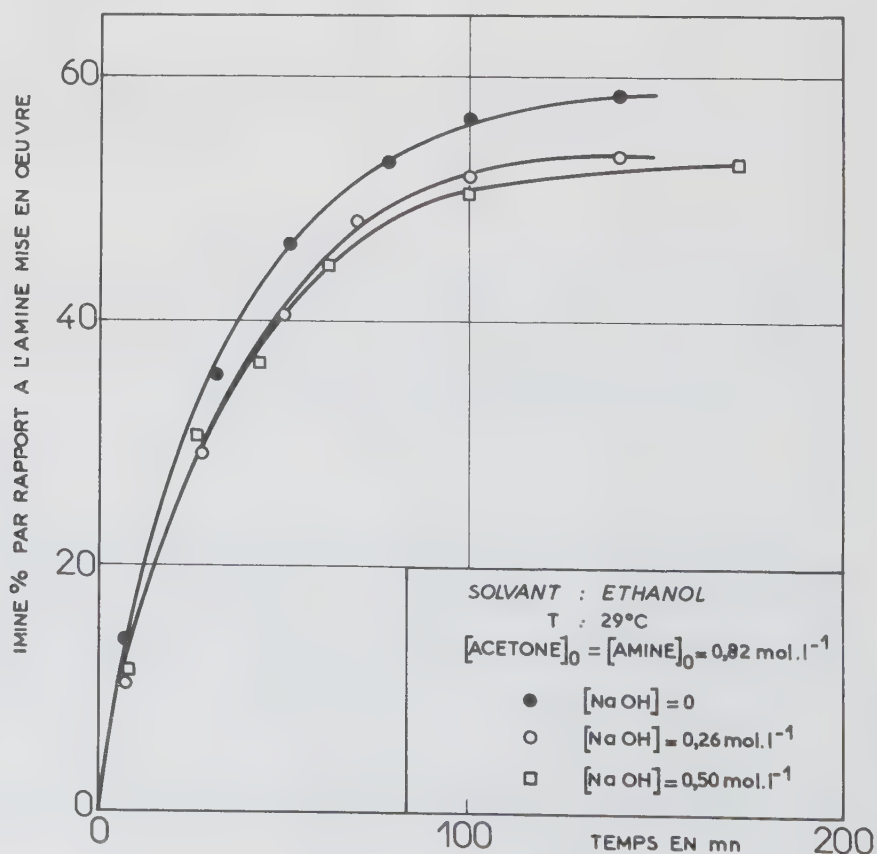


Fig.5. Réaction directe :
acétone + isopropylamine → imine + eau

Influence des sels d'amine sur la
vitesse de réaction.

Fig.6. Equilibre :
acétone + isopropylamine
⇌ imine + eau

Formation de l'imine
en présence de soude



expériences de la figure 5 ont été faites avec l'acétate alors que les autres l'ont été avec le chlorhydrate. On constate que les points expérimentaux correspondant à l'acétate s'insèrent parfaitement dans la série du chlorhydrate.

b) Effet des bases :

L'addition de soude au mélange réactionnel ne modifie pas les résultats de manière significative. Pour deux expériences réalisées respectivement en présence de 0,26 et 0,50 mol. l^{-1} de soude, les courbes d'avancement de la réaction en fonction du temps (fig. 6) sont superposables. Par rapport à une autre expérience effectuée, toutes conditions égales par ailleurs, en l'absence de soude, on observe cependant un certain décalage, la quantité d'imine obtenue à l'équilibre étant un peu plus faible dans les deux premiers cas. Cette légère régression de l'équilibre est sans doute imputable à une faible quantité d'eau provenant de la réaction de la soude avec l'éthanol.

Bien que cette réaction ne soit pas complète, (31) le grand excès d'éthanol présent peut suffire à favoriser notablement la formation d'éthylate de sodium et d'eau.

Si on opère directement sur le mélange acétone + isopropylamine, sans solvant, et en présence de la très faible quantité de soude soluble dans le milieu, on constate que l'indice de réfraction ne varie pas en fonction du temps. On verra plus loin, à propos de l'hydrogénation d'un tel mélange, que la présence de soude se traduit par un faible rendement en diisopropylamine et, corrélativement, par un bon rendement en isopropanol. Tous ces faits conduisent à la conclusion que les bases fortes ne catalysent pas la réaction et même l'inhibent par suppression de l'acidité lorsque leur effet n'est pas contrecarré par l'action propre du solvant hydroxylique.

3-33.- Effet de la température

a) Effet de la température sur la vitesse de réaction "spontanée" :

On détermine à différentes températures la valeur de la constante de vitesse directe $\vec{k}_0$, de la manière décrite plus haut (paragraphe 3-31, et tableau VIII) en l'absence d'acide ou de base autres que le solvant lui-même (éthanol). Les résultats répondent à la loi d'Arrhénius et la pente de la droite $\log \vec{k}_0 = f(1/T)$ représentée dans la figure 7 (droite I) permet de calculer l'incrément thermique expérimental :

$$\vec{E}_{\text{exp}} = 6,3 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

b) Effet de la température en présence d'acide :

Pour une teneur constante en acide conjugué de l'isopropylamine (0,118 mol. l^{-1}), obtenue par adjonction d'acide chlorhydrique, on a déterminé la constante d'équilibre et la constante de vitesse de la réaction directe à différentes températures. Les résultats sont ceux du tableau X.

Comme c'était le cas en l'absence d'acide, la constante d'équilibre décroît quand la température s'élève, et, à travers l'imprécision inhérente à ce genre de mesures, les résultats trouvés dans les deux séries d'expériences sont tout à fait compatibles.

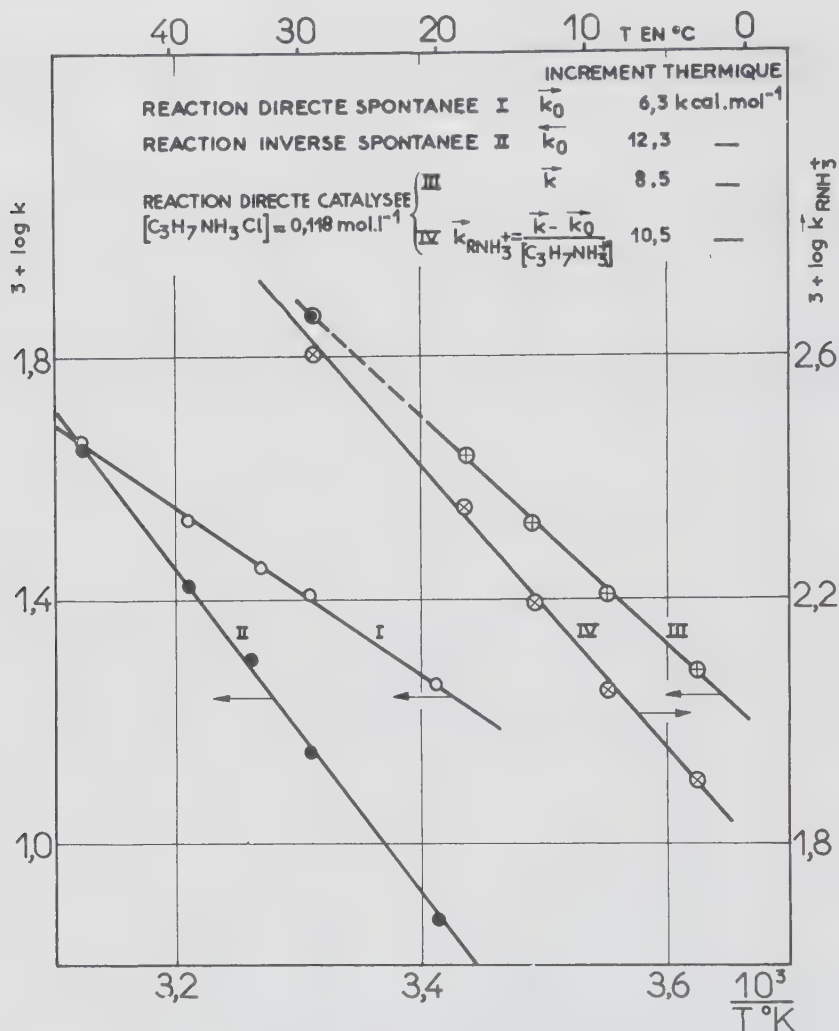


Fig.7. Incrément thermique.

Le point cercle (droite III) fournit la valeur extrapolée utilisée dans la fig.5.

Les valeurs trouvées pour la constante de vitesse de la réaction directe (droite III de la fig. 7) permettent de calculer un incrément thermique de 8,5 kcal. mol⁻¹, supérieur par conséquent à celui qu'on détermine pour la réaction "spontanée". Il s'agit là, en réalité, d'un effet composite résultant de l'action de la température sur cette dernière et sur la réaction catalysée par l'acide. On peut séparer la constante de vitesse de celle-ci et obtenir de même son incrément thermique propre, soit 10,5 kcal. mol⁻¹ (droite IV de la fig. 7).

Pour que la réaction catalysée soit prépondérante, on a été conduit à opérer en présence de la concentration d'acide indiquée, qui est relativement importante, et par conséquent, pour pouvoir mesurer commodément la vitesse de réaction, à effectuer l'expérimentation à des températures inférieures à celles des autres séries d'essais. On a vérifié la cohérence des résultats en extrapolant à 29 °C la droite d'Arrhénius obtenue pour 0,118 mol. l⁻¹ et en reportant la valeur de la constante de vitesse obtenue dans la figure 5 : on observe un excellent accord

entre cette valeur et la loi de variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration en sel d'amine, à la température constante de 29 °C.

3-34. - Influence de la nature du solvant

Pour recueillir des éléments complémentaires sur l'action du solvant, quelques essais ont été effectués dans les alcools isopropylique et amylique tertiaire. Les résultats sont présentés dans le tableau XI.

Tableau XI

Réaction homogène directe dans des alcools autres que l'éthanol

T : 29 °C

Solvants : méthyl-2 butanol-2 (alcool amylique tertiaire) ou isopropanol

Concentrations initiales égales d'acétone et d'isopropylamine

Concentration variable en acétate d'isopropylamine

Solvant	Concentrations initiales d'acétone et d'isopropylamine mol. l ⁻¹	Sel d'amine $[C_3H_7NH_3^+]$ eq. l ⁻¹	Constante d'équilibre expérimentale K_c	Constante de vitesse $\vec{k} \times 10^3$ mol ⁻¹ . l. mn ⁻¹
Isopropanol	0,79	0	1,51	5,6
	0,80	0,034	1,49	36
	0,80	0,068	1,50	62
Méthyl-2-Butanol-2	0,78	0	-	0,76
	0,79	0,0105	0,78	13,4
	0,79	0,021	0,77	24
	0,79	0,035	0,77	42
	0,79	0,104	0,79	119

Dans le premier essai relatif au méthyl-2 butanol-2 (alcool amylique tertiaire), la vitesse est si faible que, pour atteindre l'équilibre, il faut un temps excessivement long. On n'a pas déterminé la constante d'équilibre dans ce cas.

On constate que la vitesse de réaction spontanée décroît fortement dans l'ordre alcool éthylique, alcool isopropylique, alcool amylique tertiaire. Par contre, la réaction devient de plus en plus sensible à la présence d'acide à tel point que, déjà pour des concentrations faibles de ce dernier, elle est plus rapide dans l'alcool amylique tertiaire, par exemple, que dans l'alcool éthylique. Parallèlement, la constante d'équilibre écrite en termes de concentrations, décroît nettement et passe de 2,09 dans l'alcool éthylique à 1,50 dans l'alcool isopropylique et à 0,78 dans l'alcool amylique tertiaire à 29 °C.

Dans les alcools isopropylique et amylique tertiaire, la constante de vitesse de la réaction peut être représentée par :

$$\vec{k} = 5,6 \cdot 10^{-3} + 0,85 \left[R \text{ NH}_3^+ \right] \text{mol}^{-1} \cdot \text{l. mn}^{-1} \quad (8)$$

dans l'alcool isopropylique à 29 °C.

$$\vec{k} = 0,76 \cdot 10^{-3} + 1,15 \left[R \text{ NH}_3^+ \right] \text{mol}^{-1} \cdot \text{l. mn}^{-1} \quad (9)$$

dans l'alcool amylique tertiaire à 29 °C.

3-4.- ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION INVERSE

On a déjà vu qu'en ce qui concerne l'équilibre, les résultats concordent parfaitement, que l'on parte d'acétone et d'isopropylamine ou d'imine et d'eau.

Connaissant la cinétique de la réaction directe, on peut alors déduire celle de la réaction inverse, mais il est préférable, pour vérifier les résultats, de la déterminer par l'expérience directe.

Pour le calcul de la constante de vitesse $\vec{k}_0$ à partir des données expérimentales, l'expression (5) reste valable en donnant aux symboles la signification suivante :

a : concentrations initiales égales en imine et en eau

b : concentration courante en isopropylamine (et en acétone)

x_e : concentration d'isopropylamine à l'équilibre.

Le tableau XII présente les résultats obtenus de cette façon.

Pour les essais effectués dans l'alcool éthylique, à partir de concentrations égales d'imine et d'eau, on trouve en moyenne :

$$\vec{k}_0 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}^{-1} \text{ l. mn}^{-1} \text{ à } 29 \text{ °C.}$$

On en déduit :

$$\frac{\vec{k}_0}{\vec{k}_0} = \frac{2,65}{1,50} = 1,77$$

valeur qui est théoriquement comparable à celle de K_C obtenue à l'aide des concentrations mesurées à l'équilibre soit 2,09. Compte tenu de la précision qu'on peut normalement attendre d'une telle expérimentation, ces résultats s'accordent convenablement.

Dans le tableau XII, on donne également les valeurs de la constante de vitesse inverse $\vec{k}_0$ à différentes températures. La loi d'Arrhénius est respectée, comme dans le cas de la réaction directe, et on calcule l'incrément thermique de la réaction inverse (droite II de la fig. 7), soit 12,3 kilocalories par mole.

La différence entre les incréments thermiques des réactions directe et inverse permet de calculer la variation d'enthalpie de la réaction :

$$\Delta H = 6,3 - 12,3 = -6 \text{ kilocalories par mole}$$

Tableau XII
Réaction homogène inverse
Concentrations initiales égales d'imine et d'eau
Solvant : Ethanol

Tempé- rature °C	Concentrations initiales d'imine et d'eau mol. l ⁻¹	Constante d'équilibre ex- périmentale K _c	Constante de vitesse $k_0 \cdot 10^2$ mol. l ⁻¹ . mn ⁻¹
29	0,74	2,2	1,4
	0,74	2,1	1,4
	0,60	2,1	1,5
	0,45	1,9	1,7
		moyenne : 2,08	moyenne : 1,50
20	0,76	2,7	0,74
33,5	0,76	1,69	2,0
38,5	0,75	1,39	2,7
47	0,75	1,03	4,5

On remarque que cette valeur s'écarte considérablement de celle que l'on peut calculer en phase gazeuse, par les énergies de liaison ($\Delta H = + 5$ kilocalories par mole). La différence de 11 kilocalories par mole provient des chaleurs de condensation et de dissolution des réactifs et produits dans l'alcool et en particulier de l'eau de réaction qui joue à cet égard un rôle prépondérant.

3-5. - DISCUSSION

La réaction homogène de formation de l'imine à partir de l'acétone et de l'isopropylamine apparaît comme une réaction équilibrée, catalysée par les acides. En l'absence de solvant, il est possible, selon les résultats de NORTON notamment, de maintenir le système de départ longtemps inaltéré, pourvu qu'on le protège efficacement de l'action des acides et en particulier du gaz carbonique de l'air. Dans un solvant hydroxylique tel que l'alcool éthylique, la réaction a lieu spontanément en raison des propriétés acide-base du solvant ; en présence d'acide conjugué de l'amine, la vitesse de transformation peut être partagée en une composante "spontanée" et une composante catalytique. Par contre, la réaction n'est pas catalysée par les bases.

La cinétique de la réaction homogène de formation de l'imine a été étudiée principalement en vue de reconstituer le schéma de la réaction complexe aboutissant à la formation de diisopropylamine en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation. On verra dans la suite que les éléments recueillis sont suffisants à cet égard.

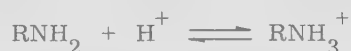
Accessoirement, quelques caractéristiques de la réaction, aisément accessibles ont été déterminées de façon à élargir l'étude cinétique et à donner une description plus complète de la transformation.

Il était intéressant, en premier lieu, de préciser si l'accélération de la transformation observée en présence de l'acide conjugué de l'isopropylamine $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{NH}_3^+$ était le fait d'une catalyse spécifique par l'ion lyonium correspondant à l'éthanol ou d'une catalyse générale impliquant l'acide conjugué de l'isopropylamine en tant que tel. S'il s'agissait d'une catalyse spécifique, la cinétique d'ensemble de l'équilibre pourrait être représentée en ce qui concerne la composante catalytique par l'expression :

$$\vec{v} = \vec{k}_{\text{H}^+} [\text{acétone}] [\text{RNH}_2] \text{H}^+ - \vec{k}'_{\text{H}^+} [\text{imine}] [\text{eau}] [\text{H}^+] \quad (10)$$

où H^+ représente en fait l'ion lyonium de l'éthanol, RNH_2 étant d'autre part l'isopropylamine.

Formellement, compte tenu de l'équilibre :



dont la constante d'équilibre K_A peut s'exprimer par :

$$K_A = \frac{[\text{RNH}_2] [\text{H}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

l'expression précédente s'écrit :

$$\vec{v} = \vec{k}'_{\text{H}^+} [\text{acétone}] [\text{RNH}_3^+] - \vec{k}'_{\text{H}^+} [\text{imine}] [\text{eau}] \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{RNH}_2]} \quad (11)$$

avec :

$$\vec{k}'_{\text{H}^+} = \vec{k}_{\text{H}^+} K_A \quad \text{et} \quad \vec{k}'_{\text{H}^+} = \vec{k}_{\text{H}^+} K_A$$

et on devrait observer un ordre non pas par rapport à l'amine libre mais par rapport à son acide conjugué RNH_3^+ .

Par contre, dans le cas d'une catalyse générale par l'ion $[\text{RNH}_3^+]$, on aurait toujours pour la composante catalytique :

$$\vec{v} = \vec{k}_{\text{RNH}_3^+} [\text{acétone}] [\text{RNH}_2] [\text{RNH}_3^+] - \vec{k}_{\text{RNH}_3^+} [\text{imine}] [\text{eau}] [\text{RNH}_3^+] \quad (12)$$

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de la réaction en présence du sel d'amine ont été interprétés sur la base d'un ordre un par rapport à chacun des réactifs et également d'un ordre un par rapport à l'ion conjugué de l'amine ; la cohérence d'ensemble des résultats tend donc à prouver que c'est la seconde hypothèse qui doit être adoptée et qu'il s'agit d'un cas de catalyse générale.

En réalité, ce qu'on mesure expérimentalement résulte à la fois de la composante catalytique et de la composante spontanée qui, dans les conditions choisies, n'est jamais négligeable dans l'éthanol. La réaction spontanée étant effectivement d'ordre un par rapport à chacun des réactifs et en particulier par rapport à l'amine sous forme de base neutre, sa cinétique risque éventuellement de masquer celle de la composante catalytique, de sorte qu'il est difficile de dégager cette dernière avec certitude.

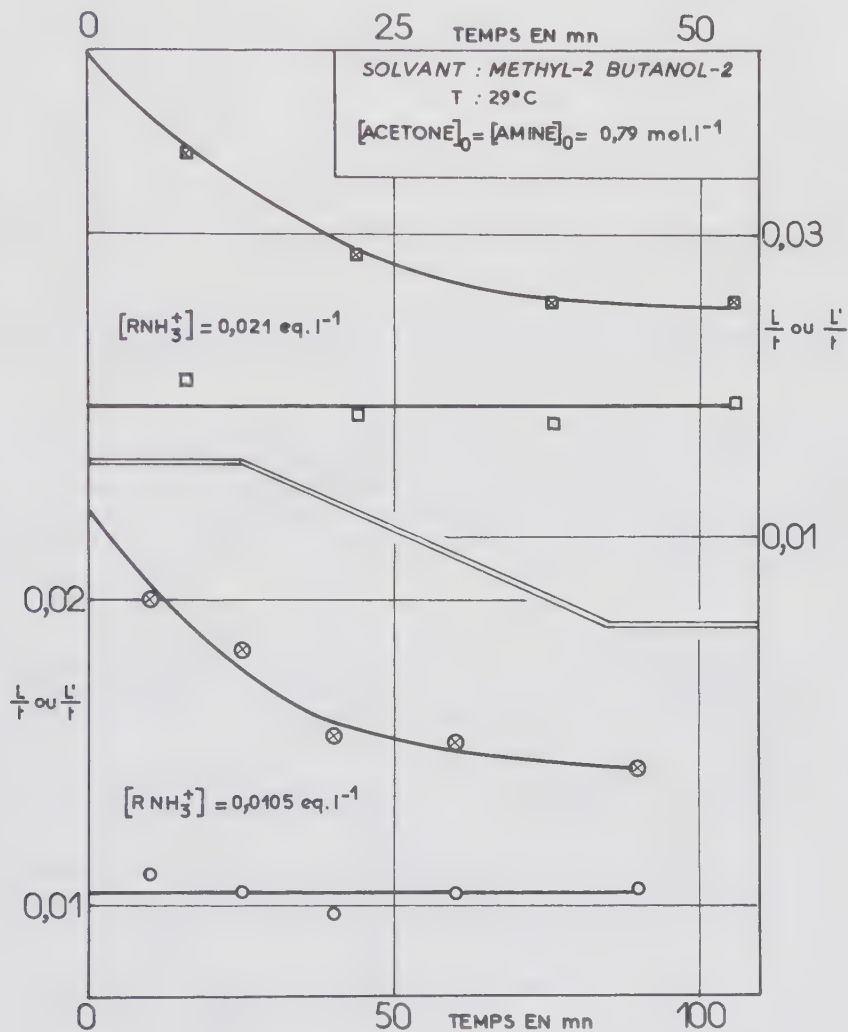


Fig. 8. Vérification de la loi de vitesse par les variations

de $\frac{L}{t \square}$ et $\frac{L'}{t \otimes}$ en fonction du temps.

Pour préciser ce point, il est donc préférable d'opérer de façon que la réaction spontanée soit négligeable devant la composante catalysée et ce cas se rencontre en particulier lorsqu'on effectue la réaction dans l'alcool amylique tertiaire, comme il ressort des résultats du tableau XI ou de l'équation (9) : même pour de faibles concentrations de sel d'amine, 0,0105 et 0,021 mole par litre par exemple, la réaction catalysée a une vitesse respectivement 18 et 32 fois plus grande que la réaction spontanée.

Par intégration, l'équation (11) conduit, avec les mêmes notations que plus haut (paragraphe 3-31), à l'expression :

$$\frac{2 \vec{k}_{H^+}' [\text{RNH}_3^+]}{x_e} a \quad t = \text{Log} \frac{x_e}{x_e - x} + \frac{a}{a - 2x_e} \text{Log} \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{ax_e} \quad (13)$$

et la vérification éventuelle consiste à porter graphiquement le second membre L' en fonction du temps pour obtenir une droite ou encore à en calculer la pente $\frac{L'}{t}$ qui doit être constante.

De même, l'équation (12) fournit une expression identique à (4) mais où $\vec{k}_0$ est remplacé par $\vec{k}_{\text{RNH}_3^+}' [\text{RNH}_3^+]$. La vérification se fait de la même façon en calculant $\frac{L'}{t}$.

La figure 8, construite à partir des résultats expérimentaux obtenus dans l'alcool amylique tertiaire pour les concentrations de sel d'amine indiquées, montre que des deux hypothèses envisagées, c'est la seconde qui doit être retenue puisque seule elle conduit à une droite horizontale. Ceci confirme la cinétique adoptée plus haut et indique que la catalyse observée est une catalyse générale.

La conclusion précédente, qui n'exclut d'ailleurs aucunement la possibilité d'une catalyse spécifique dans des conditions différentes, est en accord avec les résultats d'autres auteurs (32) (33) (34) sur des réactions similaires telles que la formation des bases de SCHIFF, avec lesquelles on peut grouper également la formation des semi-carbazones et des oximes. Plus généralement, il s'agit là de réactions impliquant dans un stade primaire une polarisation positive du carbone du groupement carbonyle par fixation d'un proton sur l'oxygène ou par formation sur celui-ci d'un complexe avec l'acide ; dans la réaction inverse, le même processus a lieu sur le groupe imine $>\text{C} = \text{NR}$ dont le comportement chimique est analogue à celui du carbonyle. Le rôle catalytique de l'acide conjugué de l'amine, ou du solvant hydroxylique dans la réaction spontanée, peuvent donc trouver aisément une explication de principe.

Cependant, en conformité avec le principe du moindre changement de structure, on considère en général que, dans la transformation de l'acétone en imine, il se forme intermédiairement une hydroxylamine, comme on l'a indiqué dans l'introduction (paragraphe 1-2) ; dans la succession d'étapes élémentaires que comporte la réaction homogène, on ignore laquelle détermine la vitesse d'ensemble et à plus forte raison comment, dans le détail, agit le catalyseur.

4. - SYSTEME ACETONE + ISOPROPYLAMINE

ETUDE DES REACTIONS CATALYTIQUES HETEROGENES

SUR PLATINE EN L'ABSENCE DE REACTION HOMOGENE

Comme on l'a vu dans l'introduction, le schéma d'ensemble proposé pour l'amination réductrice du groupement carbonyle comporte deux réactions consécutives, la formation de l'imine en phase homogène étant suivie de l'hydrogénation de cette dernière, par un processus de catalyse hétérogène. Les réactions de cette ligne principale sont d'ailleurs compliquées par des réactions secondaires telles que l'hydrogénation du groupe carbonyle en alcool.

En raison même de la possibilité d'isoler l'imine intermédiaire, les réactions de catalyse hétérogène se prêtent chacune à une étude particulière dont les résultats, combinés avec ceux obtenus à propos de la réaction homogène, doivent permettre de reconstituer la cinétique globale de la transformation au départ d'acétone et d'amine.

Tous les catalyseurs classiques d'hydrogénation sont utilisables en principe dans cette seconde étape. Toutefois, plusieurs auteurs et en particulier SKITA et KEIL (11) (15), ont montré expérimentalement qu'ils n'étaient pas équivalents. Plus précisément, on constate dans l'amination de l'acétone par l'ammoniac, par exemple, que le nickel s'arrête à l'amine primaire et ne fournit que très peu d'amine secondaire tandis qu'en présence de platine, cette dernière constitue presque à elle seule le produit de la réaction, l'amine primaire n'apparaissant pas intermédiairement en concentration notable.

C'est pourquoi l'étude principale, consacrée au platine a été étendue dans une section ultérieure au cas du nickel, afin de vérifier que le schéma proposé permet de rendre compte aussi bien du comportement de l'un et de l'autre de ces deux types de catalyseurs.

4-1. - METHODE D'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme l'ont illustré de nombreux travaux et en particulier ceux de J. C. JUNGERS et collaborateurs (22), on sait que l'on peut généralement rendre compte quantitativement de la cinétique des réactions de catalyse hétérogène par la théorie de LANGMUIR-HINSHELWOOD. Celle-ci postule que la vitesse de réaction est fonction de la concentration superficielle des réactifs sur le catalyseur qui, à son tour résulte d'un équilibre d'adsorption caractérisé pour chaque substance par un coefficient d'adsorption b .

Dans le cas de l'hydrogénation de substances organiques en phase liquide, l'expression de la vitesse se simplifie le plus souvent, du fait que l'on peut considérer le catalyseur comme complètement couvert par l'ensemble des constituants du milieu réactionnel et que, d'autre part, la pression d'hydrogène est généralement sans influence au-delà d'une certaine valeur. Dans le cas de l'hydrogénation d'une seule substance, la vitesse de réaction répond alors à l'expression :

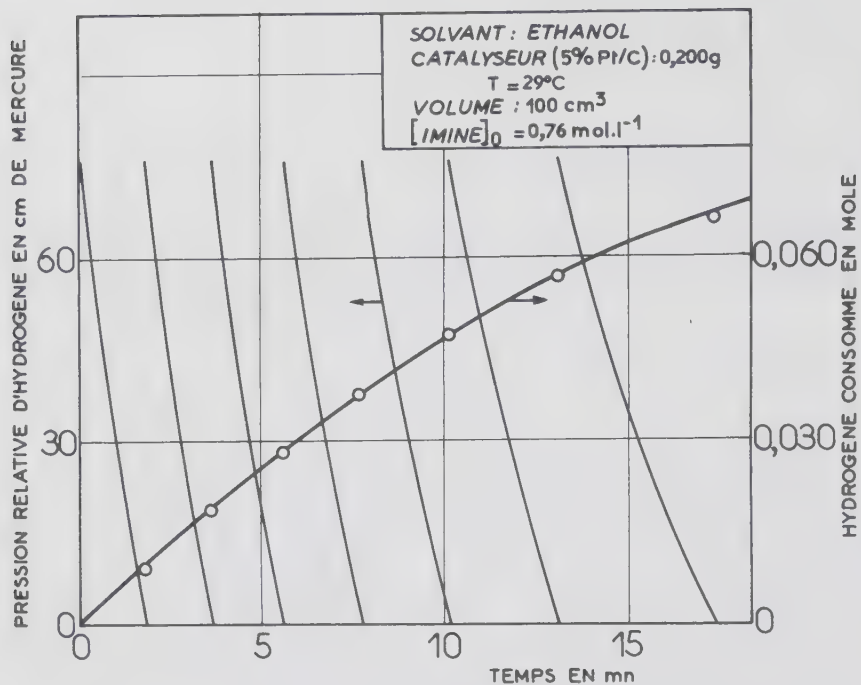


Fig. 9. Hydrogénation de l'imine

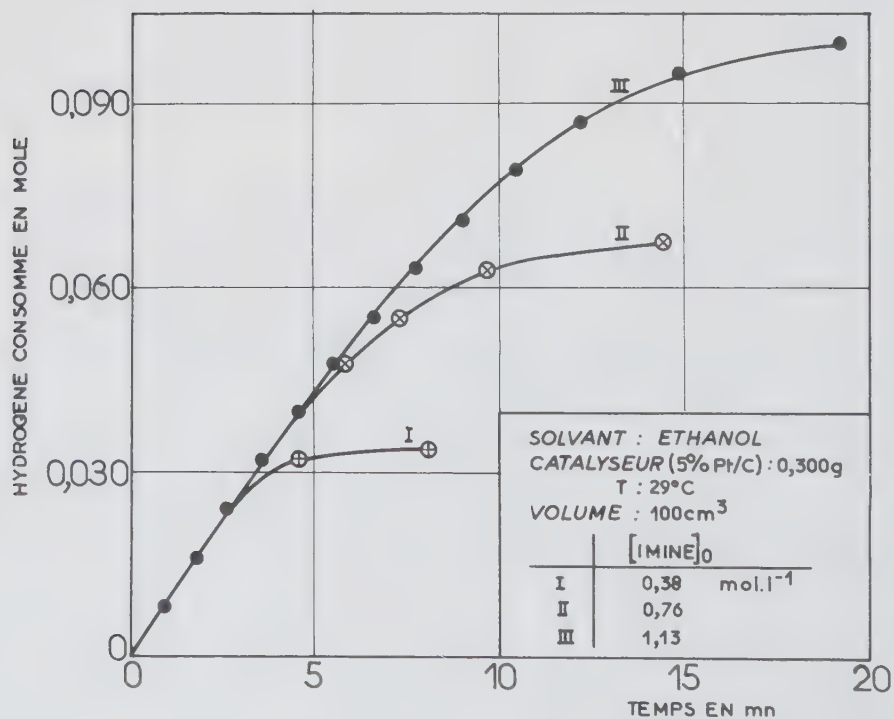


Fig. 10. Hydrogénation de quantités variables d'imine.

$$v = k \frac{b_j c_j}{\sum b_j c_j}$$

dans laquelle b_j et c_j sont respectivement le coefficient d'adsorption et la concentration de toute substance présente en solution, les termes b et c qui figurent au numérateur se rapportant à la substance hydrogénable. Selon que l'on définit la vitesse de la manière habituelle (vitesse spécifique) ou par le nombre total de moles transformées par unité de temps, la constante de vitesse k est proportionnelle à la masse par unité de volume ou à la masse totale de catalyseur, dans la mesure au moins où une agitation suffisamment violente du système permet de s'affranchir de l'influence des processus parasites de diffusion en phase liquide et aux interfaces.

Lorsque plusieurs substances, deux par exemple, sont hydrogénées simultanément, la vitesse totale d'absorption de l'hydrogène est donnée de même par l'expression :

$$v = \frac{k b c + k' b' c'}{\sum b_j c_j}$$

Dans la suite, on fera toujours appel à ces formules-types de catalyse hétérogène pour calculer les coefficients d'adsorption en valeurs relatives.

Les substances en présence dans l'amination de l'acétone par l'isopropylamine sont les réactifs de départ, l'imine intermédiaire et la diisopropylamine ; il faut y ajouter l'éthanol, qui a été généralement choisi comme solvant, et l'isopropanol, qui provient de l'hydrogénation d'une partie de l'acétone, mais on sait à leur propos (35) que, sur des catalyseurs tels que le nickel et le platine, ils ne sont adsorbés que dans une mesure négligeable par comparaison avec l'acétone, et à plus forte raison comme on le verra dans la suite, avec l'autre réactif et les produits de la réaction principale.

Tous les essais d'hydrogénation ont été effectués à 29 °C.

Dans la méthode expérimentale déjà décrite, l'alimentation de la réaction en hydrogène se fait par charges successives : la pression est portée à deux atmosphères absolues, on la laisse décroître jusqu'à 1 atmosphère absolue et ainsi de suite.

Au cours de chacune de ces passes, la vitesse d'absorption de l'hydrogène diminue progressivement en raison de la variation de concentration des réactifs ; on constate en outre qu'elle est légèrement plus faible à la fin d'une passe qu'au début de la suivante, et qu'en toute rigueur, les réactions étudiées présentent par conséquent un ordre par rapport à l'hydrogène. Ainsi que l'illustre la fig. 9 sur l'exemple de l'hydrogénation de l'imine en solution dans l'éthanol, l'ordre par rapport à l'hydrogène reste cependant très faible et peut être considéré comme négligeable, tout au moins dans les limites du domaine expérimental choisi.

Pour l'exploitation des résultats expérimentaux, il faut tenir compte de phénomènes annexes tels que la dissolution de l'hydrogène au commencement de chaque passe ou les variations légères d'activité du catalyseur au début de son emploi, lorsqu'il est neuf. C'est pour quoi, on a préféré généralement, à partir de résultats expérimentaux directs, tels que ceux de la fig. 9, construire une courbe globale d'avancement de la réaction en fonction du temps et déterminer les vitesses de réaction par les tangentes à cette courbe. Les renseignements cinétiques qu'on en tire sont donc en fait relatifs à une pression d'hydrogène voisine de 1,5 atmosphère absolue.

4-2. - DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ADSORPTION ET DES CONSTANTES DE VITESSE D'HYDROGENATION

4-21. - Hydrogénation de l'imine : Coefficients d'adsorption relatifs de l'imine et de la diisopropylamine.

Si on hydrogène des solutions d'imine en concentration variable dans l'éthanol, on constate que les vitesses initiales, mesurées en hydrogène consommé par unité de temps, sont sensiblement identiques et indépendantes de la concentration (fig. 10). Ceci indique que le solvant n'est que faiblement adsorbé devant l'imine.

Dans ces essais, on obtient quantitativement la diisopropylamine.

Sur les mêmes courbes, on constate également que les vitesses varient peu jusqu'aux deux tiers de la réaction environ. On voit déjà qualitativement que la diisopropylamine est nettement moins adsorbée que l'imine. On peut, en principe, calculer les coefficients d'adsorption relatifs de l'imine et de la diisopropylamine en se basant sur les variations de la vitesse courante en fonction de l'avancement de l'hydrogénation. Cependant cette méthode est peu pratique en raison des variations trop faibles de la pente des tangentes aux courbes.

Il est préférable de déterminer les adsorptions relatives de l'imine et de la diisopropylamine en mesurant les vitesses initiales d'hydrogénation de solutions de ces deux corps préparées à cette fin :

$$v_o = k_i \frac{b_i c_i}{b_i c_i + b_{a''} c_{a''}}$$

où l'indice i est relatif à l'imine et l'indice a'' à l'amine secondaire. On utilise la méthode classique qui consiste à prendre la transformée linéaire :

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_i} \frac{b_{a''}}{b_i} \frac{c_{a''}}{c_i}$$

Cette droite a pour ordonnée à l'origine l'inverse de la constante de vitesse et pour pente le produit de l'ordonnée à l'origine par le rapport des coefficients d'adsorption.

Le tableau XIIIa présente les valeurs numériques à l'aide desquelles on a construit le graphique I de la figure 11. Pour déterminer la valeur de la constante de vitesse, c'est-à-dire celle de la vitesse initiale d'hydrogénation de l'imine en l'absence de diisopropylamine, on a préféré procéder non pas par extrapolation à abscisse nulle de la droite obtenue, mais par mesure directe de la vitesse initiale avec des quantités variables de catalyseur ; cette manière de faire permet de vérifier que la vitesse de réaction est bien proportionnelle à la quantité de catalyseur, comme en font foi les résultats de la figure 12, et d'attribuer à la constante de vitesse une valeur plus précise : $k_i = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mole par minute et par gramme de catalyseur, à 29 °C.

La pente de la droite I de la figure 11 est très faible et sa détermination graphique serait peu précise ; on obtient une meilleure approximation en utilisant la méthode des moindres carrés :

$$\frac{b_{a''}}{b_i} = 0,06 \text{ à } 29^\circ \text{C}$$

c'est-à-dire environ 17 fois plus fortement adsorbée que la diisopropylamine.

4-22. - Hydrogénation de l'imine en présence d'isopropylamine.

Par une technique identique à la précédente, il est possible de déterminer les coefficients d'adsorption relatifs de l'imine et de l'isopropylamine. Cette dernière étant introduite dans la solution d'imine en concentration connue, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k_i \frac{b_i c_i}{b_i c_i + b_{a''} c_{a''} + b_{a'} c_{a'}}$$

$b_{a'}$ et $c_{a'}$ étant relatifs à l'amine primaire.

Si l'on considère les vitesses initiales, le terme $b_{a''} c_{a''}$ est nul et l'on retrouve l'expression du paragraphe précédent, que l'on peut transformer de la même manière. L'isopropylamine n'étant dans le cas présent ni un réactif ni un produit, il est ici nécessaire de toutes façons d'effectuer une expérience distincte pour chacune des valeurs de sa concentration.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XIIIb et représentés par le graphique II de la figure 11. On en tire le rapport des coefficients d'adsorption :

$$\frac{b_{a'}}{b_i} = 0,95$$

à 29°C .

L'isopropylamine est donc adsorbée sensiblement comme l'imine.

4-23. - Hydrogénation de l'acétone en présence de diisopropylamine.

De même que pour les autres couples de substances, on a étudié l'hydrogénation de l'acétone en présence de diisopropylamine pour déterminer leurs coefficients d'adsorption relatifs. Auparavant, il était utile de s'assurer que la transformation ne produisait pas de triisopropylamine, bien qu'un tel résultat ne soit pas signalé dans la littérature et qu'au surplus il ne puisse être obtenu sur la base d'un mécanisme identique à celui de l'amination de l'acétone par l'ammoniac et l'isopropylamine.

Un mélange d'acétone et de diisopropylamine en concentrations équimoléculaires et sans solvant ne manifeste aucun signe d'évolution après 3 heures à 29°C . L'indice de réfraction, par exemple, reste fixé à sa valeur initiale $n_D^{20} = 1,383$ et l'acétone aussi bien que la diisopropylamine restent dosables quantitativement.

Si l'on hydrogène ce mélange, le seul produit de la réaction est l'alcool isopropylique que l'on peut facilement doser en l'absence de solvant ; les bilans comparant l'hydrogène consommé à la quantité d'isopropanol formé et à l'acétone disparue sont cohérents comme le

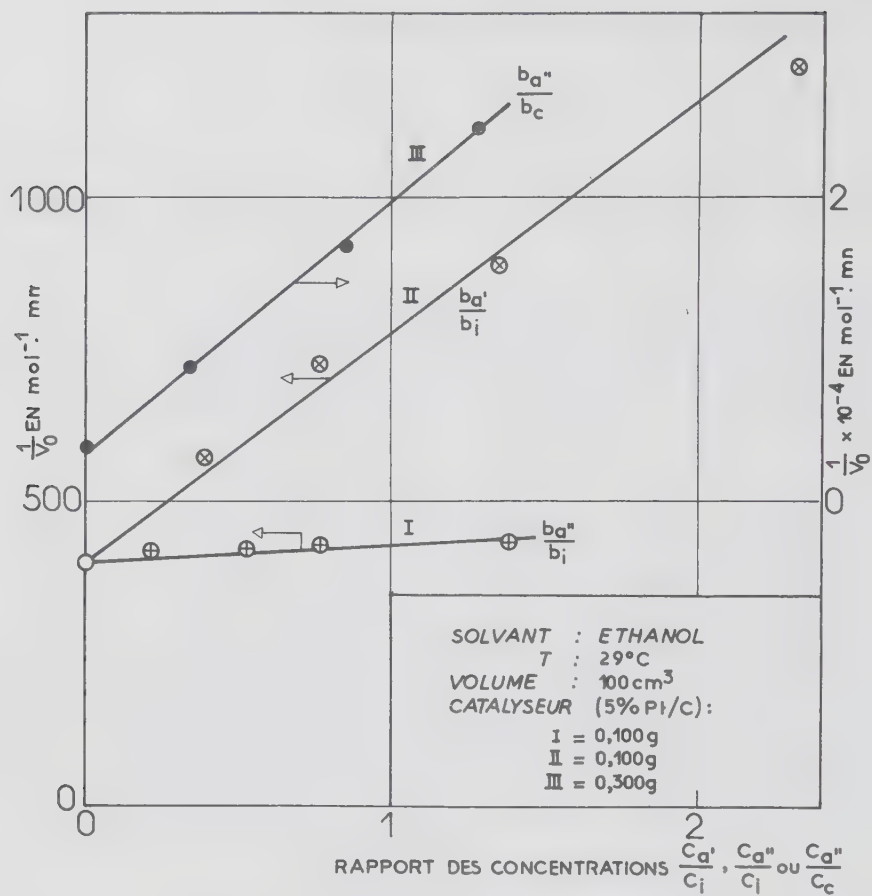


Fig.11. Détermination des coefficients d'adsorption

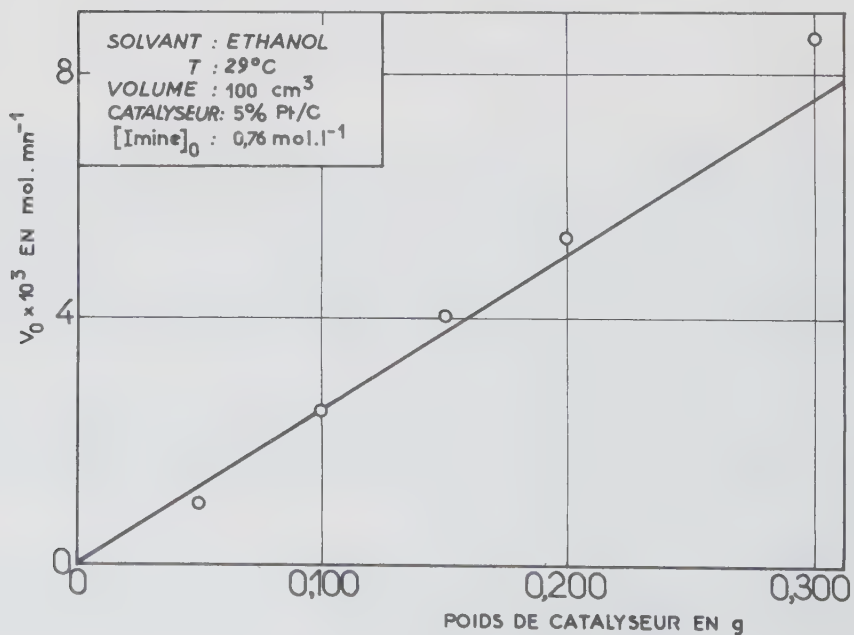


Fig.12. Détermination de k_i

Tableau XIII

Réactions d'hydrogénation

Données pour la détermination des caractéristiques cinétiques

Solvant : Ethanol

Catalyseur : 5% Pt/C

T : 29 °C

a) Imine + diisopropylamine
poids de catalyseur : 0,100 g

Imine c_i mol. l ⁻¹	Diisopro- pylamine $c_{a''}$ mol. l ⁻¹	$\frac{c_{a''}}{c_i}$	Vitesse initiale $\times 10^3$ mol. mn ⁻¹
0,68	0,14	0,21	2,40
0,53	0,28	0,53	2,36
0,45	0,35	0,77	2,34
0,45	0,63	1,39	2,30

b) imine + isopropylamine
poids de catalyseur : 0,100 g

Imine c_i mol. l ⁻¹	Isopro- pylamine $c_{a'}$ mol. l ⁻¹	$\frac{c_{a'}}{c_i}$	Vitesse initiale $\times 10^3$ mol. mn ⁻¹
0,91	0,35	0,39	1,75
0,76	0,58	0,77	1,38
0,60	0,82	1,35	1,13
0,45	1,05	2,32	0,83

c) acétone + diisopropylamine
poids de catalyseur : 0,300 g

Acétone c_c mol. l ⁻¹	Diisopro- pylamine $c_{a''}$ mol. l ⁻¹	$\frac{c_{a''}}{c_c}$	Vitesse initiale $\times 10^3$ mol. mn ⁻¹
2,05	0,70	0,34	0,113
0,82	0,70	0,85	0,060
0,55	0,70	1,28	0,041

montre le tableau XIV. Les acides étant réputés favoriser la formation d'amines tertiaires à partir d'amine secondaire et de cétone, l'essai précédent a été répété après adjonction de petites quantités d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en présence d'un peu de chlorhydrate de diisopropylamine, sans que ceci amène un changement quelconque dans le résultat. Il en est de même si l'on utilise un gros excès de l'une ou l'autre des substances en présence.

On s'assure enfin que l'amine dosable par la méthode à l'aldéhyde salicylique (méthode d, paragraphes 2.22 et 2.23) est uniquement et en totalité l'amine secondaire mise en œuvre, en soumettant le produit de la réaction au dosage de l'amine tertiaire (méthode e, paragraphes 2.22 et 2.23) qui donne un résultat nul.

On peut donc étudier l'inhibition de l'hydrogénation de l'acétone par la diisopropylamine de la même façon que dans le cas du système imine + isopropylamine.

Tableau XIV

Hydrogénation du mélange acétone + diisopropylamine sans solvant
 Catalyseur (5 % Pt/C) : 1 g T = 29 °C Volume : 29 à 31 cm³
 selon l'essai

Acétone mole	Diisopropyl- amine mole	Hydrogène consommé mole	Isopropanol formé mole	Acétone consommée mole	Avancement lors du bilan %
0,137	0,133	0,105	0,109	0,109	77
(x) 0,137	0,133	0,086	0,093	0,089	63
0,34	0,035	0,214	0,213	0,227	63
0,068	0,175	0,043	0,045	0,045	63
(x) essai effectué en présence de 1,5 % en mole d'acide chlorhydrique par rapport à la diisopropylamine.					

Les résultats expérimentaux sont notés dans le tableau XIIIc et représentés par la courbe III de la figure 11. L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue fournit la constante de vitesse de l'hydrogénation de l'acétone :

$$k_c = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mole par minute et par gramme de catalyseur, à } 29^\circ \text{C.}$$

Ce résultat est à comparer avec celui que l'on a obtenu directement dans un essai de contrôle : $k_c = 0,9 \cdot 10^{-3}$ mole par minute et par gramme de catalyseur. La légère différence qui subsiste a peu de signification et tient sans doute au fait que, dans le cadre des essais en présence d'amines, le milieu alcalin peut modifier légèrement la valeur de la constante de vitesse.

On calcule de même le rapport des coefficients d'adsorption de la diisopropylamine et de l'acétone :

$$\frac{b_{a''}}{b_c} = 5,7 \quad \text{à } 29^\circ \text{C.}$$

4-24.- Hydrogénation concurrente de l'acétone et de l'imine.

Selon le schéma réactionnel adopté comme hypothèse de travail, l'acétone et l'imine coexistent dans le milieu réactionnel et donnent lieu, par conséquent, à des réactions concurrentes d'hydrogénation.

Un tel système peut, en principe, être analysé par des méthodes voisines de celles qui ont été utilisées précédemment. La vitesse initiale par exemple est donnée par :

$$v_0 = \frac{k_i b_i c_i + k_c b_c c_c}{b_i c_i + b_c c_c}$$

expression dans laquelle on n'a pas fait figurer le solvant puisqu'il n'est adsorbé que d'une manière négligeable devant l'acétone et devant l'imine. Une transformation simple permet de l'écrire :

$$\frac{v_0 - k_c}{k_i - v_0} = \frac{b_i c_i}{b_c c_c}$$

Les constantes de vitesse k_i et k_c étant mesurées sur les réactions isolées, on peut en tirer la valeur de b_i/b_c .

En réalité, cette méthode est inapplicable dans le cas présent en raison de la disproportion qui existe entre les termes $k_c b_c c_c$ et $k_i b_i c_i$. Le premier est si faible devant le second que son influence ne se fait pas sentir de manière notable dans les mesures expérimentales.

Ceci se traduit pratiquement par le fait que dans un mélange d'imine et d'acétone, la première est hydrogénée d'abord entièrement en diisopropylamine sans que l'acétone entre en concurrence de manière mesurable. Les bilans ne laissent en effet pas de place à la formation d'isopropanol au moment où on a consommé l'hydrogène correspondant à l'imine initialement mise en œuvre.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans la figure 13 sur laquelle on voit que, pour des essais effectués avec une même concentration d'imine mais avec des concentrations d'acétone variables, les courbes sont sensiblement confondues. On voit aussi que la vitesse tombe considérablement au moment où toute l'imine initiale a été hydrogénée.

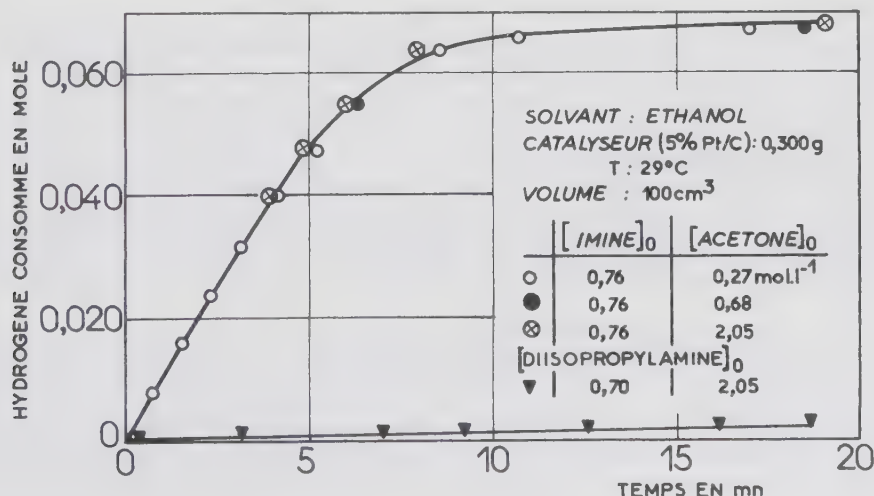


Fig.13. Hydrogénation concurrente de l'imine et de l'acétone.

A titre comparatif, on a reconstitué un mélange acétone + diisopropylamine semblable à l'un de ceux que l'on obtient lorsque presque toute l'amine a réagi (acétone : 2,05 moles par litre ; diisopropylamine : 0,70 mole par litre) et on l'a soumis à l'hydrogénation. La courbe obtenue est portée sur la même figure : elle peut être considérée comme parallèle à la partie finale des courbes d'hydrogénation du mélange acétone + imine.

De ce qui précède, on ne peut donc tirer qu'une conclusion qualitative, à savoir que, puisque la vitesse d'hydrogénation de l'imine n'est pas sensiblement modifiée par la présence d'acétone, celle-ci est beaucoup moins fortement adsorbée que l'imine. Il est possible, cependant, de préciser ce point à partir des résultats acquis à propos des couples diisopropylamine-imine et diisopropylamine-acétone : on sait en effet :

$$\frac{b_{a''}}{b_i} = 0,06 \text{ et } \frac{b_{a''}}{b_c} = 5,7$$

On en déduit :

$$\frac{b_i}{b_c} = 95$$

à 29 °C.

Une telle comparaison de deux corps par l'intermédiaire d'un troisième a plus qu'un caractère formel et correspond au résultat réel que l'on pourrait en principe obtenir par la comparaison directe, comme l'ont abondamment montré d'autres auteurs (36). L'imine est donc environ 100 fois plus fortement adsorbée que l'acétone, ce qui confirme le résultat qualitatif déjà cité.

L'effet des coefficients d'adsorption est d'ailleurs amplifié par les constantes de vitesse d'hydrogénation :

$$k_i = 25.10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1} \text{ (g de catalyseur)}^{-1}$$

et :

$$k_c = 1,1.10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1} \text{ (g de catalyseur)}^{-1}$$

à partir desquelles on peut calculer le rapport des réactivités, c'est-à-dire des produits de la constante de vitesse par le coefficient d'adsorption :

$$\frac{k_i b_i}{k_c b_c} = 2.200$$

Le fait que, sur le platine, l'imine est plus de 2 000 fois plus réactive que l'acétone rend compte de la sélectivité de l'hydrogénation de la première en présence de la seconde.

5. - HYDROGENATION DES SOLUTIONS D'ACETONE ET D'ISOPROPYLAMINE SUR PLATINE

L'expérimentation sur l'hydrogénation des mélanges d'acétone et d'isopropylamine a été effectuée en règle générale sur le catalyseur à base de platine déjà utilisé. L'étude sur le nickel, faite à titre comparatif, est renvoyée à une section ultérieure.

Dans les essais destinés à vérifier le schéma de la transformation, le solvant utilisé a toujours été l'éthanol anhydre. On verra cependant que les résultats obtenus peuvent être qualitativement étendus au cas où le solvant est l'eau. La température a toujours été 29 °C.

On a vu également plus haut que la réaction produit la diisopropylamine, à l'exclusion de la triisopropylamine, mais qu'elle peut donner en outre de l'alcool isopropylique par hydrogénation de l'acétone. On pouvait craindre enfin l'intervention de réactions secondaires diverses telles que l'aldolisation de l'acétone ou la condensation entre elles, avec élimination d'ammoniac, des bases azotées présentes en solution (37). De nombreux bilans entre produits obtenus et réactifs consommés ont été établis avec soin. La concordance obtenue est généralement très satisfaisante, comme le montrent le tableau XV, en ce qui concerne les réactifs disparus et l'hydrogène consommé, et l'ensemble des résultats présentés plus bas (tableaux XVI, XX, XXII) pour les produits formés ; on peut en conclure que les réactions secondaires n'interviennent pas de manière sensible, dans les conditions opératoires utilisées.

5-1. - RESULTATS DE L'EXPERIMENTATION DANS L'ALCOOL ETHYLIQUE ANHYDRE

Les techniques expérimentales ont été décrites dans une section antérieure. Il faut souligner, à ce propos, que le choix du temps initial pour l'hydrogénation présente une grande importance : en effet, la réaction homogène de formation de l'imine évolue dès que les réactifs sont mélangés et, pour la bonne reproductibilité des résultats, on a choisi d'effectuer l'hydrogénation au moment où l'équilibre homogène peut être considéré comme établi. Pratiquement, ceci revient à agiter préalablement le mélange, à la température de réaction, sous atmosphère d'azote, pendant un temps suffisant, de l'ordre de 3 à 4 heures dans la plupart des essais.

La figure 14, dans laquelle on a porté la quantité d'hydrogène consommé en fonction du temps présente quelques résultats obtenus dans l'hydrogénation de mélanges acétone + isopropylamine préalablement amenés à l'équilibre de la réaction homogène. Les résultats sont relatifs à des mélanges dans lesquels on a tenu constante la concentration initiale d'acétone et fait varier celle d'amine. Tous les essais ont été effectués dans ce cas sur 0,3 g de catalyseur.

On note tout de suite l'allure générale de ces courbes qui comportent chacune deux parties assez distinctes : au début, la vitesse est relativement grande, puis elle tombe plus ou moins brusquement selon les cas et si l'on calcule la quantité d'imine présente initialement, on voit que cette cassure correspond grossièrement à la quantité d'hydrogène correspondante.

Tableau XV

Hydrogénation de solutions d'acétone et d'isopropylamine

Bilans sur les réactifs

Catalyseur : 5 % Pt/C

T = 29 °C

Solvant	Composition de la solution initiale en moles		Hydrogène consommé (mole)	Acétone + imine consommées (mole)
	acétone	isopropylamine		
Ethanol	0,318	0,318	0,071	0,067
			0,072	0,072
			0,024	0,025
Eau	0,082	0,117	0,069	0,069
Eau	0,082	0,175	0,071	0,074
Eau	0,318	0,318	0,047	0,046
			0,048	0,051

Avant de poursuivre l'expérimentation, il était nécessaire de s'assurer que la réaction ne donne pratiquement que la diisopropylamine. Dans un certain nombre d'essais on a dosé les réactifs et les produits en fin de réaction, et on a constaté d'une manière générale que si l'on se limite à un avancement de 90 % environ, le bilan ne laisse pas place à de l'alcool isopropylique provenant de l'hydrogénation de l'acétone. Pour vérifier ceci plus en détail, on a suivi, dans une expérience, l'apparition progressive de la diisopropylamine au cours de la réaction et le tableau XVI présente les données obtenues.

Compte tenu de la précision des dosages, on voit que l'hydrogène consommé suit exactement la diisopropylamine apparue et ne la dépasse que tout à fait en fin de réaction pour former alors un peu d'alcool isopropylique. Ceci se retrouve sur le figure 14 dans laquelle la limite pratique de consommation d'hydrogène est visiblement fonction directe de la quantité d'isopropylamine mise en œuvre tant que celle-ci est inférieure à la quantité d'acétone.

En fait, on ne peut cependant pas aller jusqu'à la transformation totale de l'amine sans former de l'alcool isopropylique et il est nécessaire de s'arrêter comme il vient d'être dit à environ 90 % de la transformation.

5-11.- Résultats en cinétique initiale

Au début de l'hydrogénation du mélange d'acétone et d'isopropylamine, on a en présence, puisque l'équilibre homogène est établi, de l'acétone, de l'isopropylamine, de l'imine, de l'eau et l'alcool éthylique qui sert de solvant. On a vu cependant que l'alcool n'est adsorbé que d'une manière négligeable par rapport aux réactifs et on sait, par les résultats obtenus dans l'eau,

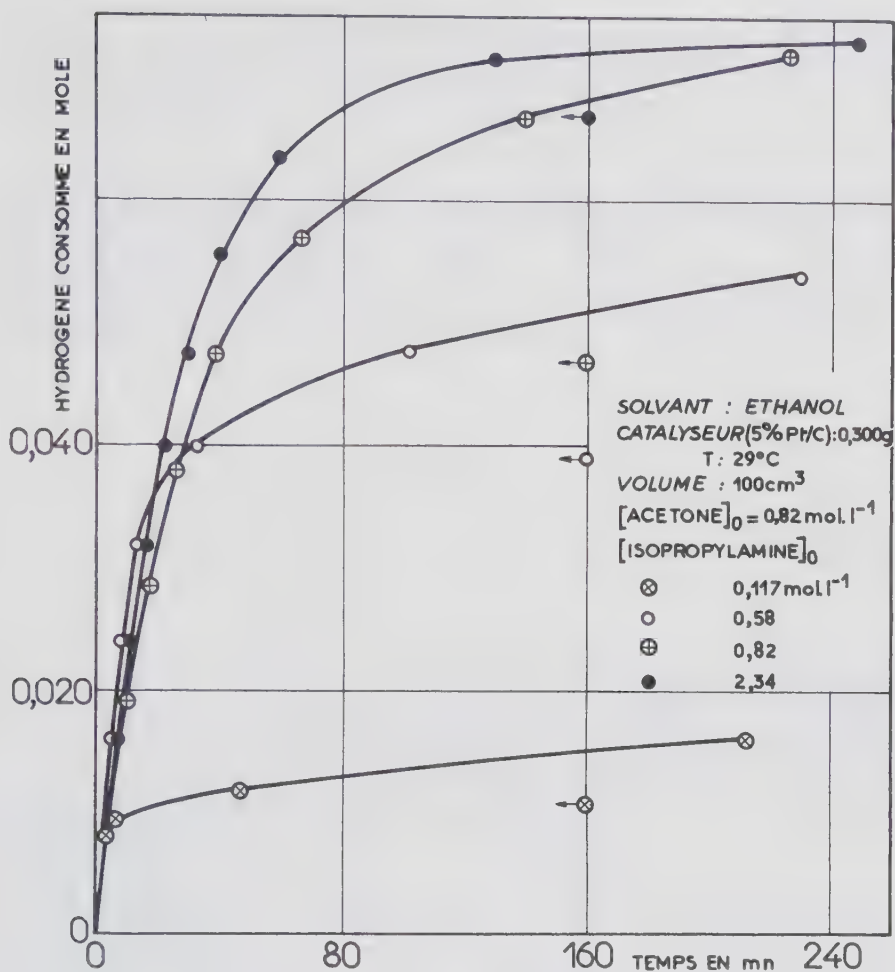


Fig.14. Hydrogénation de solutions alcooliques d'acétone et d'isopropylamine.

les points ← indiquent l'imine présente initialement .

qui seront présentés plus bas, que celle-ci ne gêne pas la réaction hétérogène d'hydrogénation de l'imine. Dans le cas présent, l'eau n'est présente qu'en faible concentration et elle peut donc être également négligée. La vitesse d'hydrogénation s'exprime alors par :

$$V_o = \frac{k_i b_i c_i + k_c b_c c_c}{b_i c_i + b_c c_c + b_{a'} c_{a'}}$$

Dans cette expression, les indices a', c et i sont relatifs, comme plus haut, à l'amine primaire (isopropylamine), à l'acétone et à l'imine.

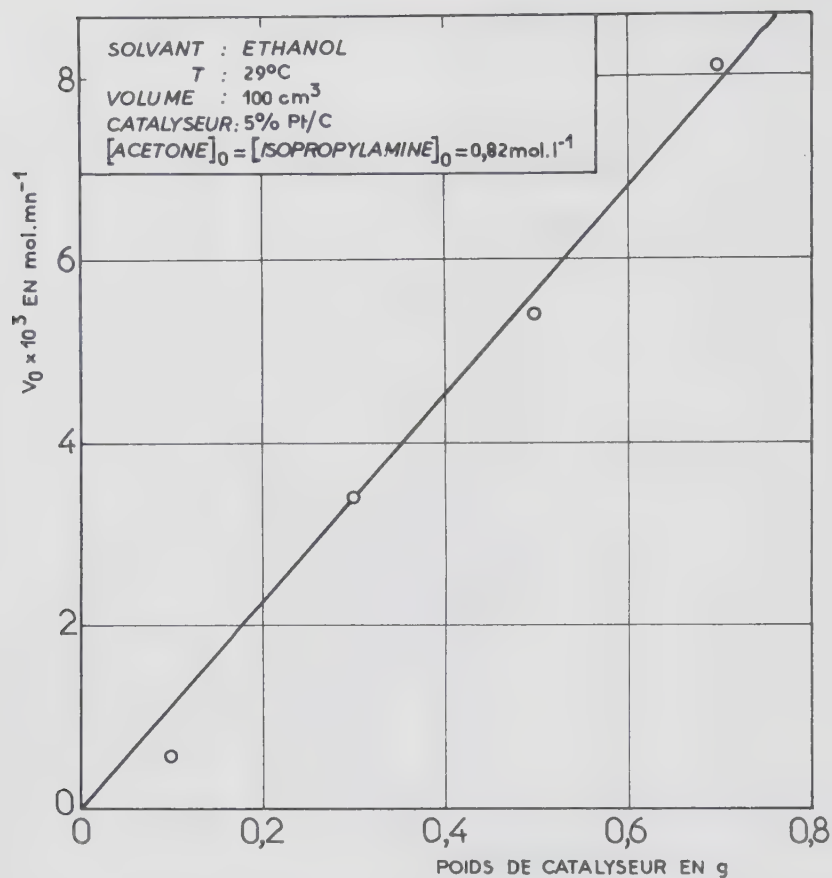


Fig.15. Influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse initiale d'hydrogénation.

(équilibre homogène établi au préalable)

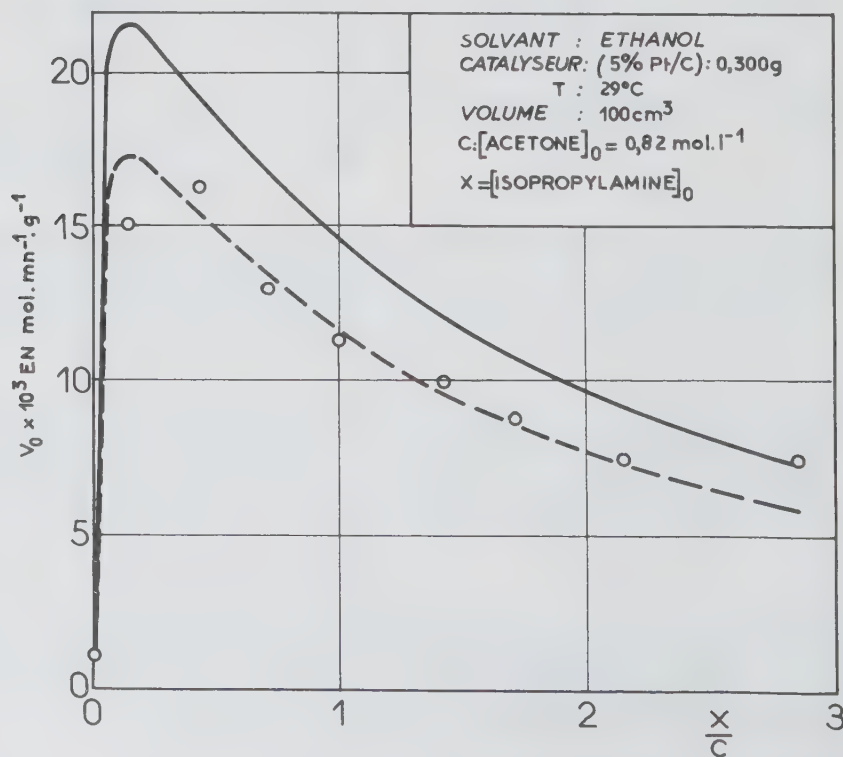


Fig.16. Effet des concentrations relatives de réactifs sur la vitesse initiale d'hydrogénation.

On a tout d'abord vérifié l'ordre par rapport au catalyseur en opérant avec des quantités variables de celui-ci et des concentrations constantes en acétone et isopropylamine. Les résultats obtenus de cette façon sont représentés par la figure 15. On voit que l'ordre 1 par rapport au catalyseur est convenablement vérifié, les écarts étant dus surtout à des imprécisions dans la définition du temps origine.

Un contrôle plus rigoureux de l'expression de la vitesse initiale peut être obtenu en explicitant les concentrations et coefficients d'adsorption grâce aux données réunies dans l'étude de la réaction homogène et des réactions hétérogènes individuelles. Le résultat du calcul, dont le détail est renvoyé en annexe, apparaît dans le tableau XVII comparativement aux données expérimentales obtenues dans la série d'essais déjà illustrée par la figure 14.

Tableau XVI

Sélectivité de l'hydrogénation d'une solution alcoolique
d'acétone et d'isopropylamine

Catalyseur (5 % Pt/C) = 1 g T = 29 °C Solvant : Ethanol
Volume initial = 194 cm³ [acétone]₀ = [isopropylamine]₀ = 1,64 mol. l⁻¹

La solution initiale est agitée à 29 °C sous azote pendant 3 heures. On remplace ensuite l'azote par de l'hydrogène pour effectuer l'expérience dont les résultats figurent ci-dessous. Juste avant l'hydrogénation et au cours de celle-ci, on prélève de faibles portions de la solution pour y doser l'amine secondaire formée. L'avancement de la réaction est le pourcentage d'hydrogène consommé par rapport à l'acétone transformable. Celle-ci est calculée, à partir de la concentration initiale (1,64 mole par litre), pour le volume de solution (169 cm³) en fin d'hydrogénation, soit 0,277 mole.

Avancement % par rapport à l'hydrogène	Bilans partiels		Bilan global			
	Hydrogène consommé mole	Diisopropyl- amine formée mole	Sélecti- vité % en diisopro- pylamine	Hydrogène consommé mole	Diisopro- pylamine formée mole	Sélecti- vité % en diisopro- pylamine
25	0,070	0,073	# 100	0,070	0,073	100
51	0,071	0,072	# 100	0,141	0,145	100
77	0,072	0,071	# 100	0,213	0,216	100
86	0,024	0,023	# 100	0,237	0,239	100
94	0,024	0,0166	69	0,261	0,256	98

Les résultats relatifs à la vitesse initiale sont repris dans la figure 16 dans laquelle les courbes sont théoriques et les points sont expérimentaux ; la courbe supérieure correspond à la valeur de k_i tirée de l'hydrogénation directe de l'amine, soit $k_i = 25 \cdot 10^{-3}$ mol. mn⁻¹ (g. de catalyseur)⁻¹, tandis que la courbe inférieure a été calculée avec une valeur un peu plus faible, $k_i = 20 \cdot 10^{-3}$ mol. mn⁻¹ (g. de catalyseur)⁻¹. Cette dernière coïncide remarquablement avec

les résultats de l'expérience et on ne peut attribuer une signification précise à la différence observée entre les valeurs de k_i . En fait, l'écart entre les vitesses mesurées et calculées pourrait aussi bien provenir d'imprécisions sur les autres termes utilisés pour le calcul. Cependant, les termes relatifs à l'acétone, qui sont très faibles par rapport à ceux qui correspondent à l'imine; ne peuvent guère modifier sensiblement le résultat et le terme qui se rapporte à l'amine primaire intervient peu dans le calcul tant que x est faible. Par contre, la mesure expérimentale de K_C étant peu précise et l'équilibre jamais atteint en toute rigueur, on peut rendre compte des écarts observés, non seulement comme on l'a vu ci-dessus par une constante k_i plus faible, mais aussi par des imprécisions dans les valeurs de c_i .

Le fait important à noter est l'existence d'un maximum dans la vitesse initiale lorsqu'on fait varier les concentrations relatives d'acétone et d'isopropylamine, maximum que l'on retrouve aisément par le calcul.

Tableau XVII

Vitesses initiales d'hydrogénation des solutions alcooliques
d'acétone et d'isopropylamine

Catalyseur (5 % Pt/C) = 0,300 g

T = 29 °C

Solvant : Ethanol

Volume : 100 cm³

$[acétone]_0 = C = 0,82 \text{ mol. l}^{-1}$

$\frac{[\text{Isopropyl-amine}]_0}{x}$ mol. l ⁻¹	$\frac{x}{C}$	Vitesse initiale $\times 10^3$ mol. mn ⁻¹ (g. de catalyseur) ⁻¹			$[\text{Imine}]_0$ calculée mole
		expérimen- tale	calculée		
			$k_i = 25.10^{-3}$	$k_i = 20.10^{-3}$	
0,050	0,061	-	20,4	16,4	0,0047
0,117	0,143	15,1	21,6	17,3	0,0107
0,25	0,30	-	20,5	16,4	0,0208
0,35	0,43	16,3	19,4	15,5	0,027
0,58	0,71	13,0	16,9	13,5	0,039
0,82	1,0	11,3	14,5	11,6	0,047
1,17	1,43	10,0	12,0	9,6	0,055
1,40	1,71	8,8	10,7	8,6	0,059
1,75	2,14	7,5	9,2	7,4	0,063
2,34	2,86	7,5	7,4	5,9	0,067

Si C représente la concentration constante d'acétone mise initialement en œuvre dans une série d'expériences et x la concentration initiale variable d'isopropylamine, on peut écrire pour les concentrations d'acétone et d'amine primaire au départ de l'hydrogénation :

$$c_c = C - c_i \quad \text{et} \quad c_{a'} = x - c_i$$

Dans ces conditions, l'expression de la vitesse initiale de réaction s'écrit :

$$V_o = \frac{k_i b_i c_i + k_c b_c (C - c_i)}{b_i c_i + b_c (C - c_i) + b_{a'} (x - c_i)}$$

et l'équilibre homogène, établi préalablement à l'hydrogénation, impose une relation entre x et c_i :

$$K = \frac{c_i^2}{(x - c_i)(C - c_i)}$$

En remplaçant dans l'expression de la vitesse initiale ($x - c_i$) par sa valeur tirée de cette dernière équation, on exprime V_o en fonction de la seule variable c_i . Connaissant les constantes qui interviennent dans V_o , on peut calculer la valeur de c_i donnant le maximum et, par l'intermédiaire de l'expression de K , en déduire la valeur correspondante de x . En réalité, les expressions de départ étant homogènes en c_i , C et x , la véritable variable est $\frac{x}{C}$ et sa valeur au maximum de V_o ne dépend que des constantes de vitesse, des rapports de coefficients d'adsorption et de la constante d'équilibre.

Les valeurs des constantes utilisées dans le calcul sont celles qui ont été déterminées antérieurement, à savoir :

$$k_i = 25 \cdot 10^{-3}$$

$$k_c = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1} \cdot (\text{g. de catalyseur})^{-1}$$

$$K = 1,8$$

$$\frac{b_i}{b_c} = 95$$

$$\frac{b_{a'}}{b_i} = 0,95$$

et on trouve ainsi (annexe), pour le rapport des concentrations en isopropylamine et acétone mises en œuvre initialement, $\frac{x}{C} = 0,13$. Les résultats expérimentaux représentés par la figure 16 permettent de retrouver cette valeur avec une excellente précision.

5-12. - Résultats en cinétique courante

Si l'on considère la vitesse de la réaction d'hydrogénation au cours de son évolution, on s'attend qualitativement à ce qu'elle diminue progressivement en raison de la consommation d'imine et de la concurrence qui existe entre les réactifs et la diisopropylamine sur le catalyseur. Cette diminution sera partiellement compensée, cependant, en raison de la production d'imine par la réaction homogène. Le tableau XVIII illustre ce comportement général.

On doit pouvoir, en principe, rendre compte quantitativement de ce qui précède à partir de l'expression de la vitesse de réaction homogène :

$$v = \bar{k} c_c c_{a'} - \bar{k} c_i c_{\text{eau}}$$

et de l'expression de la vitesse de réaction hétérogène :

$$V = \frac{k_i b_i c_i}{b_i c_i + b_c c_c + b_{a'} c_{a'} + b_{a''} c_{a''}}$$

dans laquelle on a omis le terme $k_c b_c c_c$ correspondant à l'hydrogénation de l'acétone car celle-ci ne se fait sentir que lorsque la réaction principale est quasi terminée $\left[\frac{k_i b_i}{k_c b_c} = 2\,200 \right]$

Tableau XVIII

Hydrogénation de solutions alcooliques d'acétone et d'isopropylamine

Evolution de la réaction en fonction du temps

Catalyseur (5 % Pt/C) : 0,300 g (I) T = 29 °C Solvant : Ethanol
 0,500 g (II) Volume = 100 cm³
 0,700 g (III et IV)

$$[\text{acétone}]_0 = [\text{isopropylamine}]_0 = 0,82 \text{ mol. l}^{-1}$$

Hydrogène consommé mole	Temps en minutes			
	I	II	III	IV *
0,0095	4,7	2,0	1,5	1,6
0,0190	10,0	4,2	3,2	3,3
0,029	16,7	6,8	5,3	5,2
0,038	25,5	10,3	8,0	7,7
0,048	39,2	16,5	13,0	11,3
0,057	67,0	38,3	34,1	18,5
0,067	139,4	100,7	93,0	38,5
0,072	226,2			
0,074		225,1	204,0	
0,076				96,8
0,080				158,6
* essai effectué en présence de 0,104 mol. l ⁻¹ d'acétate d'isopropylamine.				

En explicitant les concentrations et les vitesses en fonction des concentrations initiales et du degré d'avancement des deux réactions, on aboutit à un système d'équations différentielles apparemment insoluble par voie analytique. On peut envisager de le résoudre

numériquement mais les imprécisions expérimentales prennent rapidement une importance telle que la signification du résultat devient très douteuse.

Il est plus direct et plus valable de se livrer à des vérifications d'ordre expérimental en remarquant que dans tous les cas, la réaction homogène devient limitative, pour la vitesse globale, en fin de réaction à cause de sa lenteur relative. On peut vérifier ceci sur la figure 17a qui traduit l'évolution de la vitesse déduite directement des résultats expérimentaux en fonction de l'avancement pour les réactions du tableau XVIII. On constate immédiatement que les courbes présentent un changement de courbure peu après que l'imine a été consommée (ligne en tirets), le décalage correspondant à la petite quantité d'imine formée en cours de réaction.

Mais il est plus important de noter sur les courbes I, II et III, que la vitesse en fin de réaction est indépendante de la quantité de catalyseur utilisée. Ceci est plus net encore sur la figure 17b, qui représente, agrandie, la partie finale des courbes de la figure 17a. On est conduit à la conclusion que dans tous les cas, c'est la même réaction qui limite la transformation globale et, compte tenu de ce qui précède, il s'agit visiblement de la formation de l'imine par la réaction homogène.

On a vu à propos de la réaction homogène qu'elle est catalysée par les acides. Si la conclusion précédente est valable, on doit pouvoir agir sur la formation de l'imine, et par conséquent sur la vitesse globale de la réaction complexe en opérant en présence d'un sel d'amine. On a porté sur la figure 17a (courbe IV), un exemple de résultat obtenu de cette façon et on constate qu'effectivement, la vitesse globale est augmentée, en particulier en fin de réaction où la formation de l'imine tend à devenir limitative.

Par contre, la vitesse reste inchangée en début de réaction ainsi qu'on doit l'attendre si, comme on l'a vu dans l'étude de la réaction homogène, la présence du sel d'amine est sans action sur l'équilibre. Ceci montre que le sel d'amine est sans action directe sur la vitesse de la réaction hétérogène proprement dite.

Il était intéressant enfin de mesurer l'effet du sel d'amine en comparant la vitesse obtenue lorsqu'il est présent avec celle que l'on mesure en son absence. Le tableau XIX qui rassemble les données utilisées pour la construction des figures 17a et 17b présente également le rapport des vitesses de chacune des réactions à l'une d'entre elles.

Si l'on examine plus particulièrement le rapport des vitesses des réactions IV et III effectuées dans des conditions identiques sauf en ce qui concerne la présence de sel d'amine dans la réaction IV, on trouve que ce rapport passe de 1 (vitesses initiales égales) à un maximum égal à 3,4 environ et s'établit à 2,7 en fin de réaction.

On peut déterminer la valeur que devrait avoir ce rapport si la réaction homogène était seule en cause. On lit sur la figure 5 qu'il devrait être de 2,5. La concordance des résultats est remarquable.

L'ensemble des éléments précédents permet donc de conclure que le schéma réactionnel adopté comme hypothèse de travail est justifié par l'expérience.

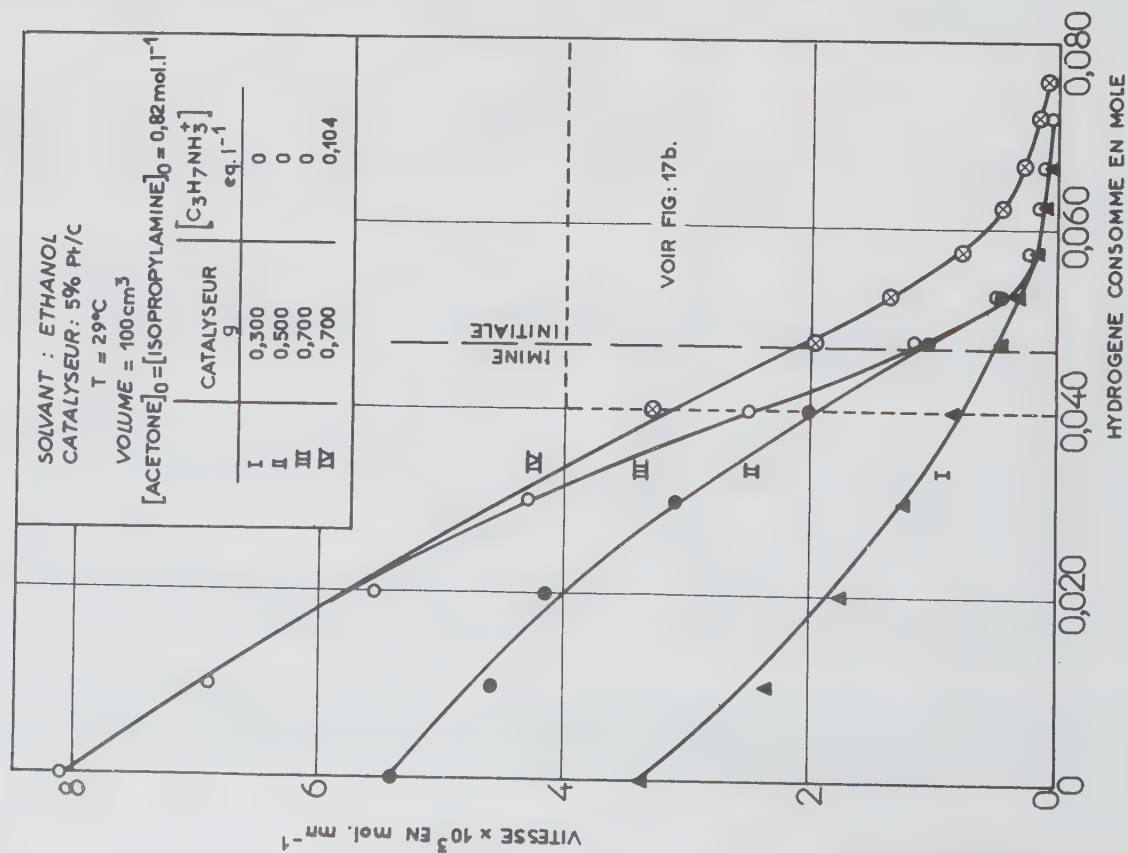


Fig.17.a. Evolution des vitesses en cours de réaction.

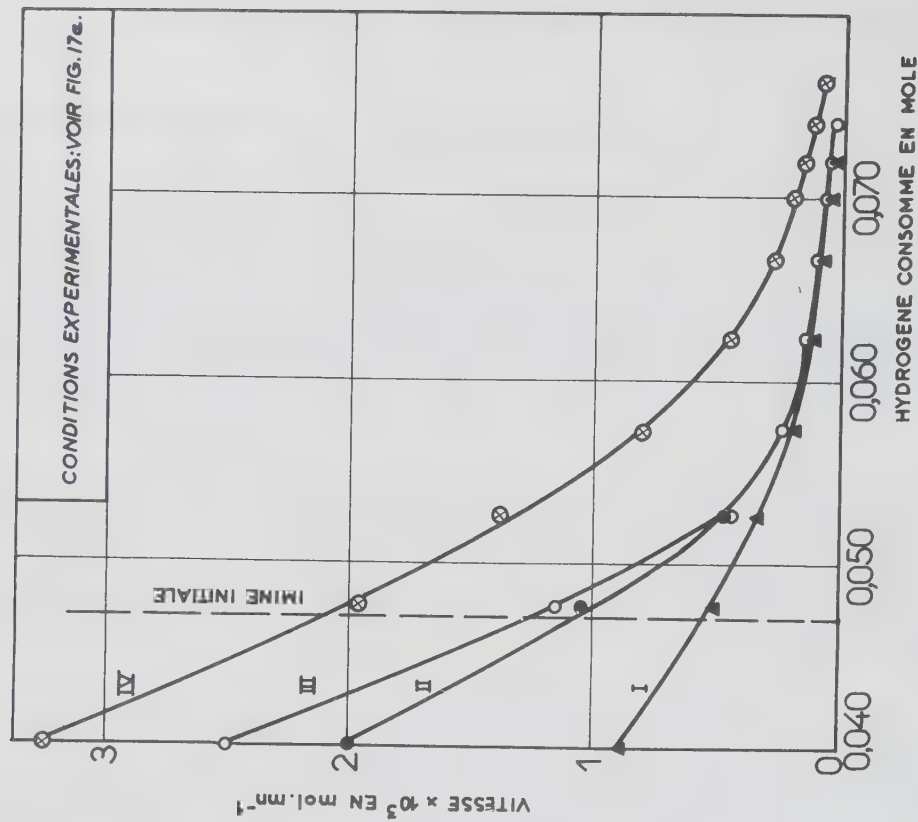


Fig.17.b. Evolution des vitesses en fin de réaction.

Tableau XIX

Hydrogénation de solutions alcooliques d'acétone et d'isopropylamine

Résultats en cinétique courante

Conditions expérimentales : voir tableau XVIII

Hydrogène consommé mole	Vitesse x 10 ³ en mol. mn ⁻¹				Rapports entre les vitesses *			
	I	II	III	IV	IV/III (1,0)	III/II (1,4)	II/I (1,67)	III/I (2,3)
0	3,4	5,4	8,1	8,1	1,0	1,50	1,59	2,4
0,010	2,4	4,6	6,9	6,9	1,0	1,50	1,92	2,9
0,020	1,80	4,1	5,6	5,6	1,0	1,36	2,3	3,1
0,030	1,30	3,1	4,3	4,3	1,0	1,39	2,4	3,3
0,040	0,90	2,0	2,5	3,2	1,28	1,25	2,2	2,8
0,048	0,52	1,05	1,14	1,96	1,72	1,09	2,0	2,2
0,053	0,36	0,46	0,45	1,37	3,0	0,98	1,28	1,25
0,057	0,21	0,23	0,24	0,81	3,4	1,04	1,09	1,14
0,062	0,131	0,147	0,153	0,45	2,9	1,04	1,12	1,17
0,067	0,089	0,094	0,095	0,27	2,8	1,01	1,05	1,07
0,070	0,057	0,071	0,077	0,21	2,7	1,08	1,24	1,35
0,072	0,044	0,051	0,054	0,153	2,8	1,06	1,16	1,23
0,074	-	0,041	0,046	0,119	2,6	1,12	-	-
0,076	-	-	-	0,076	-	-	-	-

* Les chiffres entre parenthèses indiquent les rapports correspondants entre les poids de catalyseur.

5-2.- UTILISATION DE L'EAU COMME SOLVANT

Les expériences sont effectuées comme précédemment, à 29 °C, mais avec des solutions aqueuses d'acétone et d'isopropylamine. Avant de les soumettre à l'hydrogénation, on les agite pendant deux à trois heures à la température indiquée, sous atmosphère d'azote, bien que, comme on le verra plus bas, on ait des raisons de penser que, dans l'eau, l'équilibre est atteint plus rapidement que dans l'alcool.

Il n'est d'ailleurs pas possible, par les techniques employées au cours du présent travail, d'étudier directement l'équilibre homogène dans l'eau. En effet, du fait qu'il est en même temps l'un des produits de la réaction, le solvant limite l'avancement de celle-ci à l'équilibre et, dans les meilleurs cas, les concentrations d'imine ne dépassent guère les erreurs de dosage.

De même, en raison de la mobilité de l'équilibre, toute expérience directe sur l'imine est interdite ; aussi doit-on se borner à des conclusions qualitatives et à une comparaison des résultats obtenus dans l'eau et dans l'alcool.

D'une manière générale, les vitesses d'hydrogénation dans l'eau s'établissent approximativement entre la moitié et le quart de leur valeur dans l'alcool éthylique et, par le jeu de la réaction concurrente de formation de l'alcool isopropylique à partir d'acétone, la transformation de cette dernière en diisopropylamine n'est jamais quantitative. Cependant, les sélectivités restent élevées et ceci indique qu'en ce qui concerne l'hydrogénation, le rapport des réactivités de l'imine et de l'acétone n'est pas modifié d'une manière importante par le changement de solvant.

Le fait que les vitesses au début de la réaction restent comparables à celles qu'on observe dans l'alcool éthylique indique encore que, par son adsorption sur le catalyseur, l'eau ne provoque tout au plus qu'un léger ralentissement de la réaction hétérogène et justifie que le terme bc correspondant ait été négligé dans l'expression de la vitesse de réaction dans l'alcool éthylique, compte tenu de la différence considérable des concentrations de l'eau dans les deux cas (section 5-11).

5-21.- Résultats en cinétique initiale

On a rassemblé, dans le tableau XX, une série de résultats obtenus dans l'eau à concentration constante en acétone et concentration variable en isopropylamine. On a calculé les concentrations initiales d'imine à l'équilibre en utilisant la constante déterminée dans l'alcool éthylique ; ces données n'ont qu'une valeur indicative car, comme on l'a vu dans l'étude de la réaction homogène, la constante exprimée en termes de concentrations varie légèrement d'un alcool à l'autre et on peut s'attendre à des écarts encore plus importants dans l'eau.

La figure 18 reprend les résultats précédents et met de nouveau en évidence l'existence d'un maximum de la vitesse initiale lorsqu'on fait varier les concentrations relatives d'isopropylamine et d'acétone mises en œuvre au départ. Le point d'abscisse nulle correspond à l'hydrogénation de l'acétone dans l'eau : $V = 0,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1} (\text{g de catalyseur})^{-1}$. Si l'on compare la courbe ainsi obtenue à celle de la fig. 16, on constate que, dans l'eau, le maximum est beaucoup moins accentué que dans l'alcool éthylique et ceci doit visiblement être mis en relation avec l'amortissement, par la présence de l'excès d'eau, des variations de concentration en imine à l'équilibre.

En fait, mis à part le cas de très faibles concentrations en isopropylamine, la vitesse initiale varie peu et s'établit entre $4 \text{ et } 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1} (\text{g de catalyseur})^{-1}$.

Il est d'ailleurs facile de montrer que dans le cas limite où l'équilibre est très peu avancé, le maximum n'existe plus. En effet, on peut alors confondre les concentrations en acétone et en isopropylamine avec celles qui ont été mises en œuvre et, en vertu de l'équilibre, on a alors :

$$K' \approx \frac{c_i}{C_x}$$

expression dans laquelle c_i est la concentration en imine à l'équilibre, C et x les concentrations en acétone et isopropylamine au départ, et K' la constante d'équilibre dans laquelle on a fait entrer la concentration en eau qui est quasi constante dans le cas considéré.

Tableau XX

Hydrogénation de solutions aqueuses d'acétone et d'isopropylamine

Vitesses initiales et bilans

Catalyseur (5 % Pt/C) = 0,500 g (sauf pour les trois premières expériences = 1 g)

T = 29 °C

Solvant : Eau

Volume : 100 cm³ (sauf pour la troisième expérience = 194 cm³)[acétone]₀ = C = 0,82 mol. l⁻¹ (sauf pour les trois premières expériences = 1,64)

[Isopropylamine] ₀ x mol. l ⁻¹	Vitesse initiale x 10 ³ mol. mn ⁻¹ . g ⁻¹	$\frac{x}{C}$	Hydrogène consommé mole	Avance- ment % par rap- port à l'hydro- gène	Diisopro- pylamine formée mole	Isopro- panol formé mole	Somme des pro- duits formés mole	Diisopro- pylamine % %	[Imine] ₀ calculée mole
1,64	5,1	1,00	0,097	59	0,081	0,0127	0,0937	86	-
1,64	5,1	1,00	0,097	59	0,084	-	-	87	-
1,64	6,2	1,00	0,254	95	0,197	-	-	78	0,021
0,117	2,6	0,143	0,0119	100	0,0096	0,0063	0,00159	60	0,00035
0,35	4,2	0,43	0,028	80	0,023	0,0065	0,0295	78	0,00112
0,58	5,0	0,71	0,048	83	0,040	0,0087	0,0487	82	0,00181
0,82	4,7	1,00	0,067	82	0,058	0,0116	0,0696	83	0,0026
1,17	4,8	1,43	0,069	84	0,059	0,0087	0,0677	87	0,0038
1,40	4,2	1,71	0,069	84	0,057	0,0077	0,0647	88	0,0046
1,75	4,2	2,14	0,071	87	0,063	0,0068	0,0698	90	0,0059
2,34	3,8	2,86	0,072	88	0,067	0,0058	0,0728	92	0,0082

Dans les deux premières expériences, on effectue l'hydrogénation immédiatement. Dans tous les autres cas, le mélange est préalablement agité sous azote pendant 3 heures. La deuxième expérience est faite en présence de 0,021 mole par litre d'acide chlorhydrique. Les résultats détaillés de la troisième expérience sont présentés dans le tableau XXII. L'avancement est calculé par rapport à la quantité maximum d'isopropylamine transformable.

On en tire $c_i = K' C x$ et cette valeur portée dans l'expression de la vitesse initiale de la réaction hétérogène :

$$V_0 = \frac{k_i b_i c_i + k_c b_c C}{b_i c_i + b_c C + b_{a'} x + b_o c_o} = \frac{k_i b_i K' C x + k_c b_c C}{(b_i K' C + b_{a'}) x + (b_c C + b_o c_o)}$$

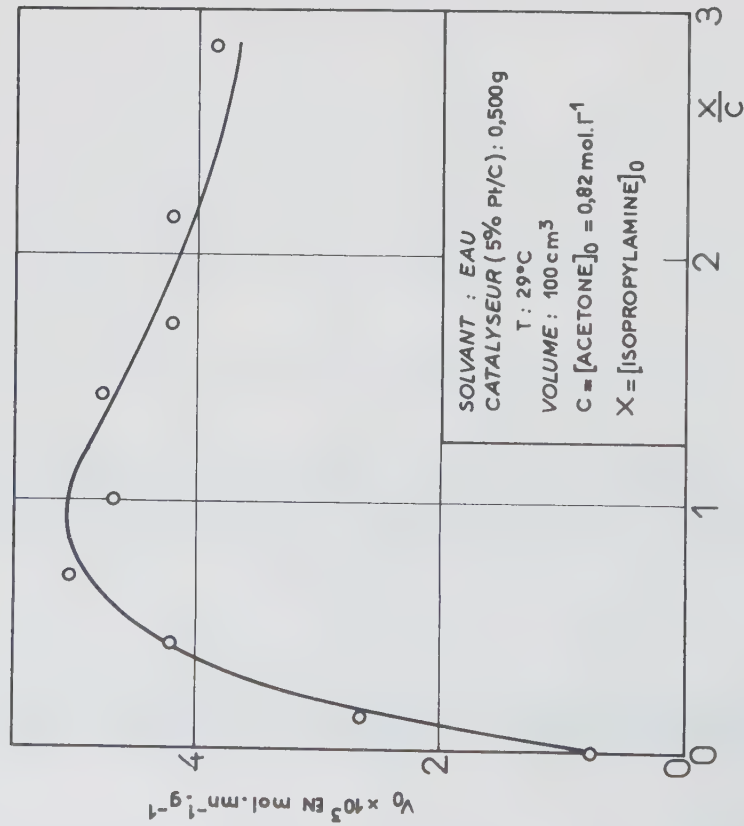


Fig.18. Hydrogénation de solutions aqueuses d'acétone et d'isopropylamine. Effet des concentrations relatives de réactifs sur la vitesse initiale.

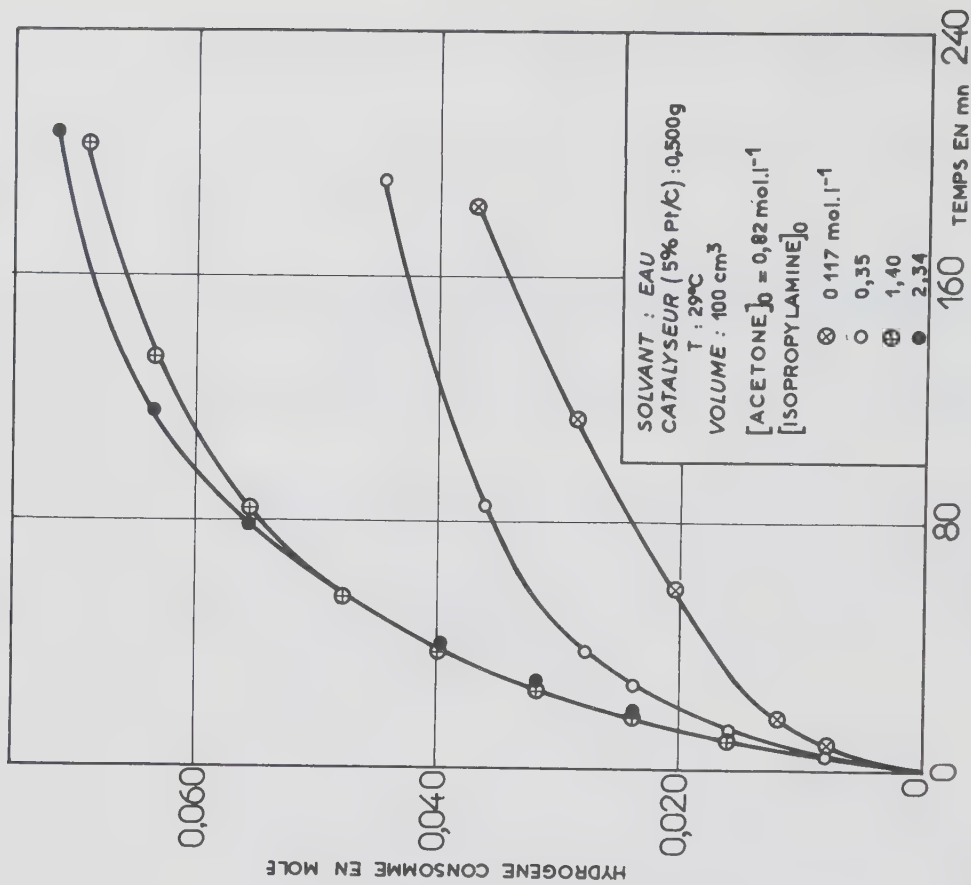


Fig.19. Hydrogénation de solutions aqueuses d'acétone et d'isopropylamine.

où b_o et c_o sont relatifs à l'eau qui est ici en excès, donne finalement une fonction homographe de x qui ne peut plus présenter ni maximum, ni minimum.

Qualitativement, on constate donc que le cas réel de l'eau se place correctement entre celui de l'alcool éthylique et le cas limite explicité ci-dessus.

5-22.- Résultats en cinétique courante

En cinétique courante, le comportement de la réaction dans l'eau est analogue à celui qu'on a mis en évidence dans l'éthanol, mais, de nouveau, la netteté des étapes composantes s'estompe. Lorsque l'isopropylamine est en excès par rapport à l'acétone, la vitesse de réaction diminue progressivement à mesure que la transformation s'avance, sans présenter de particularité notable, comme l'illustre la figure 19. Plus précisément, en raison du faible avancement de l'équilibre homogène et de la vitesse relativement grande de ses réactions composantes dans l'eau, l'état de régime homogène-hétérogène s'établit dès le début de la réaction et, à la fin de celle-ci, on ne met plus en évidence de domaine de concentration dans lequel la réaction homogène limite par sa vitesse celle de la transformation d'ensemble. Par contre, lorsque l'isopropylamine est en défaut par rapport à l'acétone, on note, comme dans l'éthanol mais de manière un peu moins nette, une chute de vitesse pour la quantité d'hydrogène correspondant à l'isopropylamine mise en œuvre au départ.

Les produits formés sont la diisopropylamine et l'alcool isopropylique et le tableau XX montre par des analyses faites en fin de réaction que les bilans établis sur l'hydrogène consommé et sur l'ensemble des produits d'hydrogénation s'accordent convenablement, compte tenu de la difficulté et de la précision limitée des dosages.

L'importance relative des réactions d'amination et d'hydrogénation de l'acétone varie au cours de la transformation, ainsi que le montre le tableau XXI où sont consignés les résultats de quelques expériences dans lesquelles on a examiné la répartition des produits pendant la majeure partie de la réaction d'une part, et à la fin de celle-ci d'autre part.

On note qu'en fin de réaction, la sélectivité en diisopropylamine diminue considérablement dans tous les cas et que ceci est d'autant plus sensible que la concentration initiale d'isopropylamine est plus faible.

La sélectivité de l'amination apparaît donc liée à la concentration d'amine primaire comme l'indique également le tableau XXII qui présente l'évolution de la sélectivité au cours d'une même expérience suivie en détail et dont on peut tirer des conclusions plus précises. En effet, si on fait l'hypothèse que l'équilibre homogène est, dans l'eau, suffisamment rapide pour pouvoir être considéré comme constamment établi, on en déduit que la concentration d'imine répond à l'expression :

$$c_i = K' c_a c_c$$

c_i , c_a et c_c étant comme plus haut les concentrations d'imine, d'amine primaire et d'acétone, et K' la constante de l'équilibre homogène, dégénérée par rapport à l'eau qui, en tant que solvant, est en grand excès.

Dans ces conditions, les vitesses d'apparition de l'amine secondaire et de l'isopropanol sont respectivement :

Tableau XXI

Hydrogénation de solutions aqueuses d'acétone et d'isopropylamine

Effet des variations de concentration initiale

Catalyseur (5 % Pt/C) = 0,500 g

T = 29 °C

Solvant : Eau

Volume initial = 100 cm³Concentrations initiales :
en mol. l⁻¹[acétone]₀[isopropylamine]₀

Expérience I 0,82 0,117

Expérience II 0,82 0,35

Expérience III 0,82 0,58

Bilan effectué	Expé- rience	Hydrogène consommé mole	Produits formés mole			Diisopro- pylamine % par rap- port au total
			Diisopropyl- amine	Isopropanol	Somme	
1ère phase de l'hydrogé- nation	I	0,0119	0,0096	0,0063	0,0159	60
	II	0,028	0,023	0,0065	0,0295	78
	III	0,048	0,040	0,0087	0,0487	82
2ème phase de l'hydrogé- nation	I	0,025	0,0009	0,0193	0,0202	4,5
	II	0,0168	0,0063	0,0103	0,0166	38
	III	0,0099	0,0046	0,0044	0,0090	51
Global	I	0,0369	0,0106	0,0256	0,0362	29
	II	0,0448	0,0293	0,0168	0,0461	64
	III	0,0579	0,0446	0,0131	0,0577	77

$$\frac{dn_{a''}}{dt} = \frac{k_i b_i c_i}{\sum b_j c_j} \quad \text{et} \quad \frac{dn_{alcool}}{dt} = \frac{k_c b_c c_c}{\sum b_j c_j}$$

Compte tenu que l'hydrogène est consommé selon l'équation :

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{dn_{a''}}{dt} + \frac{dn_{alcool}}{dt}$$

on en tire, en remplaçant c_i par sa valeur tirée de la relation d'équilibre :

$$\frac{dn_H}{dn_{a''}} = - \frac{dn_H}{dn_{a'}} = 1 + \frac{k_c b_c}{k_i b_i K'} \frac{1}{c_{a'}}$$

soit enfin, en ramenant n_H et $n_{a'}$ à l'unité de volume de solution :

$$-\frac{dn_H}{dc_{a'}} = 1 + \frac{\alpha}{c_{a'}} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{k_c b_c}{k_i b_i K'}$$

Par intégration, on obtient :

$$n_H = c_{a''} + \alpha \text{Log} \frac{(c_{a'})_0}{c_{a'}}$$

Tableau XXII

Sélectivité de l'hydrogénation d'une solution aqueuse
d'acétone et d'isopropylamine

Catalyseur (5 % Pt/C) = 1 g

T = 29 °C

Solvant : Eau

Volume initial = 194 cm³ [acétone]₀ = [isopropylamine]₀ = 1.64 mol. l⁻¹

La solution initiale est agitée à 29 °C sous azote pendant 3 heures. On remplace ensuite l'azote par de l'hydrogène pour effectuer l'expérience dont les résultats figurent ci-dessous. Juste avant l'hydrogénation et au cours de celle-ci, on prélève de faibles portions de la solution pour y doser l'amine secondaire formée. L'avancement de la réaction est le pourcentage d'hydrogène consommé par rapport à l'acétone transformable. Celle-ci est calculée, à partir de la concentration initiale (1,64 mole par litre), pour le volume de solution (163 cm³) en fin d'hydrogénation soit 0,267 mole.

Avancement % par rap- port à l'hy- drogène	Bilans partiels			Bilan total		
	Hydrogène consommé mole	Diisopropyl- amine formée mole	Sélecti- vité % en diisopro- pylamine	Hydrogène consommé mole	Diisopro- pylamine formée mole	Sélecti- vité % en diisopro- pylamine
17,6	0,047	0,041	87	0,047	0,041	87
35	0,047	0,040	85	0,094	0,081	86
53	0,048	0,041	85	0,142	0,122	86
71	0,048	0,038	79	0,190	0,160	84
90	0,049	0,034	69	0,239	0,194	81

Si l'on porte graphiquement $n_H - c_{a''}$ en fonction de $\log \frac{(c_{a'})_0}{c_{a'}}$, on doit donc obtenir une droite de pente $\alpha \times 2,303$.

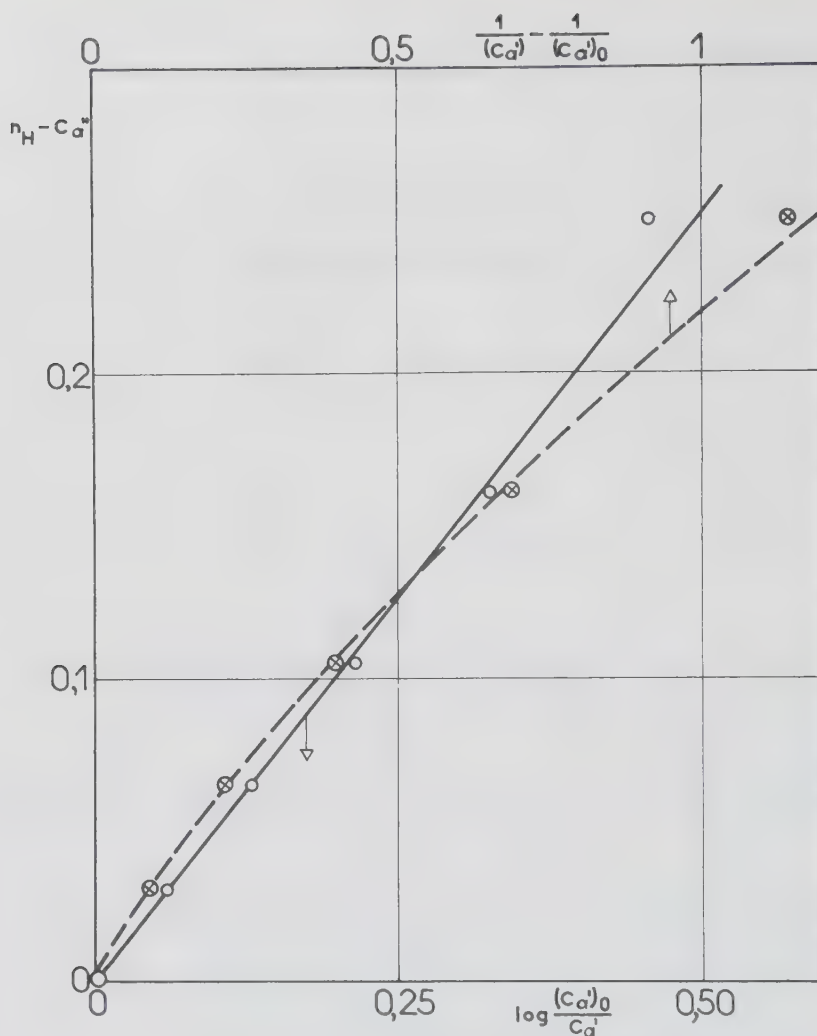


Fig. 20. Hydrogénation d'une solution aqueuse d'acétone et d'isopropylamine (tableau xxii)

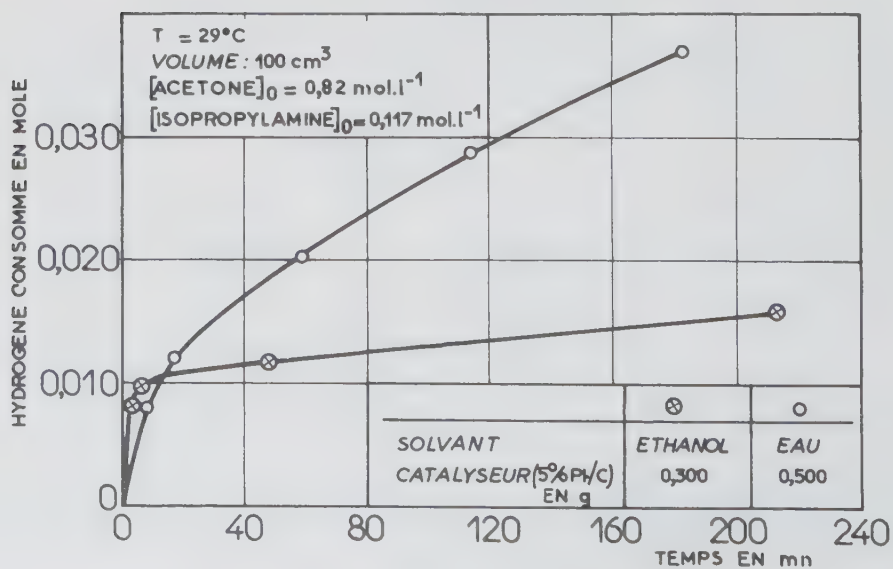


Fig. 21. Influence du solvant sur l'hydrogénation.

La figure 20, construite à partir des données du tableau XXII, montre qu'on obtient effectivement ainsi une droite dont la pente permet de calculer $\alpha = 22.10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$. Pour la comparaison, on peut calculer la valeur que prendrait α si les constantes qui y figurent avaient la valeur déterminée dans l'éthanol à 29 °C. On calcule ainsi que α devrait être approximativement égal à $1,1.10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$. L'écart est important mais ne doit cependant pas surprendre si l'on considère que le passage de l'alcool éthylique à l'eau comme solvant doit s'accompagner d'une variation des constantes caractéristiques des réactions.

En particulier, la constante d'équilibre K' écrite en termes de concentrations est susceptible de variation importante et surtout, l'adsorption de l'imine risque d'être considérablement modifiée, en raison du caractère fortement hydrophile de la fonction azotée (36).

Avant de conclure sur l'accord observé entre l'hypothèse faite, à savoir que l'équilibre homogène est constamment établi, et les résultats expérimentaux, il faut procéder à la contre-épreuve et examiner si l'hypothèse inverse, c'est-à-dire que la formation de l'imine soit limitative pour la réaction d'amination, ne conduit pas également à une bonne vérification expérimentale. Dans cette hypothèse, la réaction d'amination aurait une vitesse qui serait celle de la réaction homogène directe :

$$\frac{d c_{a''}}{dt} = k c_{a'} c_c$$

et, par le même calcul que précédemment, on obtiendrait :

$$-\frac{dn_H}{dc_{a'}} = 1 + \frac{k c_b c_c}{k (\sum b_j c_j)} \frac{1}{c_{a'}}$$

La vérification faite précédemment demanderait que le coefficient de $\frac{1}{c_{a'}}$, et plus précisément $\sum b_j c_j$ soit constant, ce qui est peu vraisemblable a priori.

Cela ne pourrait se produire en effet que si le terme correspondant au solvant (eau) était prépondérant ou par compensation des réactifs par les produits. Le premier terme de cette alternative est à rejeter car il aurait pour conséquence une très forte réduction de la vitesse globale par rapport à ce qu'on observe dans l'alcool éthylique. En ce qui concerne la seconde possibilité envisagée, on sait tout d'abord que l'alcool isopropylique est faiblement adsorbé relativement à l'acétone ; on note également que le rapport des coefficients d'adsorption de l'amine secondaire et de l'amine primaire est peu susceptible d'être modifié par un changement de solvant et que, comme dans l'éthanol, la diisopropylamine ne peut être adsorbée que faiblement devant l'isopropylamine ; enfin, la même observation appliquée à l'imine jointe au fait qu'à cause de l'équilibre homogène, celle-ci reste en concentration infime, amène à conclure que le terme $b_i c_i$ est petit devant $b_{a'} c_{a'}$. Il ne reste alors comme termes réellement significatifs dans $\sum b_j c_j$ que ceux qui correspondent aux réactifs, dont la somme ne peut être constante.

En fait, si l'on extrapole qualitativement les résultats obtenus dans l'éthanol, le terme prépondérant dans $\sum b_j c_j$ doit être $b_{a'} c_{a'}$. Dans ces conditions, il viendrait, toujours dans l'hypothèse où la formation de l'amine serait limitative pour la réaction d'amination :

$$-\frac{dn_H}{dc_{a'}} = 1 + \alpha' \frac{1}{c_{a'}^2} \quad \text{avec } \alpha' = \frac{k_c b_c}{k b_{a'}}$$

Par intégration, on aboutit ainsi à l'équation :

$$n_H = c_{a''} + \alpha' \left[\frac{1}{c_{a'}} - \frac{1}{(c_{a'})_0} \right]$$

de sorte que le graphique de $n_H - c_{a''}$ en fonction de $\frac{1}{c_{a'}} - \frac{1}{(c_{a'})_0}$ devrait être une droite. La courbe en tirets de la figure 20, construite sur les données expérimentales du tableau XXII, montre que tel n'est pas le cas.

On est donc fondé à conclure avec une quasi-certitude que dans le cas considéré, l'équilibre homogène est constamment établi et que c'est la réaction hétérogène qui règle le cours de la transformation.

On s'est efforcé de vérifier cette conclusion sur le plan expérimental en effectuant des essais comparatifs dans des conditions identiques sauf en ce qui concerne la présence ou l'absence de chlorhydrate d'amine et les délais laissés au système pour lui permettre d'attendre préalablement l'équilibre homogène au cas où celui-ci aurait été lent à s'établir. Aucune différence n'a été observée dans l'évolution du système lors de l'hydrogénation (tableau XX), comme on peut s'y attendre si l'équilibre homogène s'établit rapidement. Ceci est parfaitement cohérent avec les résultats mentionnés concernant la réaction homogène : on a noté en effet que lorsqu'on passe d'un alcool à l'autre, de chaîne plus courte, la vitesse de la réaction "spontanée" croît et que, parallèlement, l'influence du sel d'amine devient moins sensible.

D'une manière générale, la différence de comportement du système dans l'éthanol et dans l'eau apparaît nettement sur la figure 21 dans laquelle on a porté les résultats de deux réactions effectuées dans des conditions identiques, hormis la nature du solvant et la quantité de catalyseur.

Pour les raisons qui ont été mentionnées, les résultats obtenus en présence d'un grand excès d'eau ne peuvent apporter de preuve quantitative supplémentaire quant au schéma réactionnel établi grâce à l'étude des réactions homogène et hétérogène dans l'éthanol ; cependant, aucun d'entre eux ne va à l'encontre et, au contraire, tous peuvent être interprétés sur la base de l'hydrogénation concurrente de l'imine et de l'acétone. La très grande réactivité de l'imine par rapport à l'acétone justifie en particulier que, dans l'eau et avec le catalyseur au platine, on obtienne la diisopropylamine avec une grande sélectivité malgré l'effet défavorable du solvant sur l'équilibre de la réaction homogène.

5-3. - REACTION EN L'ABSENCE DE SOLVANT

Il est possible également de dégager des éléments intéressants de l'hydrogénation des mélanges acétone + isopropylamine sans solvant.

On a vu qu'en l'absence de tout solvant, un mélange d'acétone et d'isopropylamine n'évolue pas, théoriquement ; en réalité, il se forme très lentement de l'imine.

Par contre, en présence d'acides ou, plus exactement, de sels d'amine, l'imine apparaît rapidement.

Lorsqu'on soumet à l'hydrogénation un mélange en quantités égales d'acétone et d'isopropylamine (6,3 mole par litre pour chacune d'elles) après adjonction d'un peu d'acide acétique (0,09 mole par litre, soit 1,4 % par rapport à l'amine), la réaction a lieu très rapidement (fig. 22) et fournit quantitativement la diisopropylamine. La vitesse d'hydrogénation est sensiblement constante jusque 40 % d'avancement, puis diminue progressivement.

En l'absence d'acide, on remarque sur la même figure que la vitesse d'absorption de l'hydrogène, faible au début de la réaction, commence par croître puis diminue en restant toujours très inférieure à celle qu'on peut mesurer en présence de sel d'amine ; parallèlement, le rendement en diisopropylamine est nettement plus faible bien qu'encore excellent (94 %). On peut penser que, dans ce cas, on hydrogène d'abord un peu d'acétone et que l'isopropanol formé constitue progressivement un milieu plus favorable à la réaction. La sélectivité du platine pour la formation de la diisopropylamine joue alors de telle façon que le rendement en cette dernière est finalement élevé.

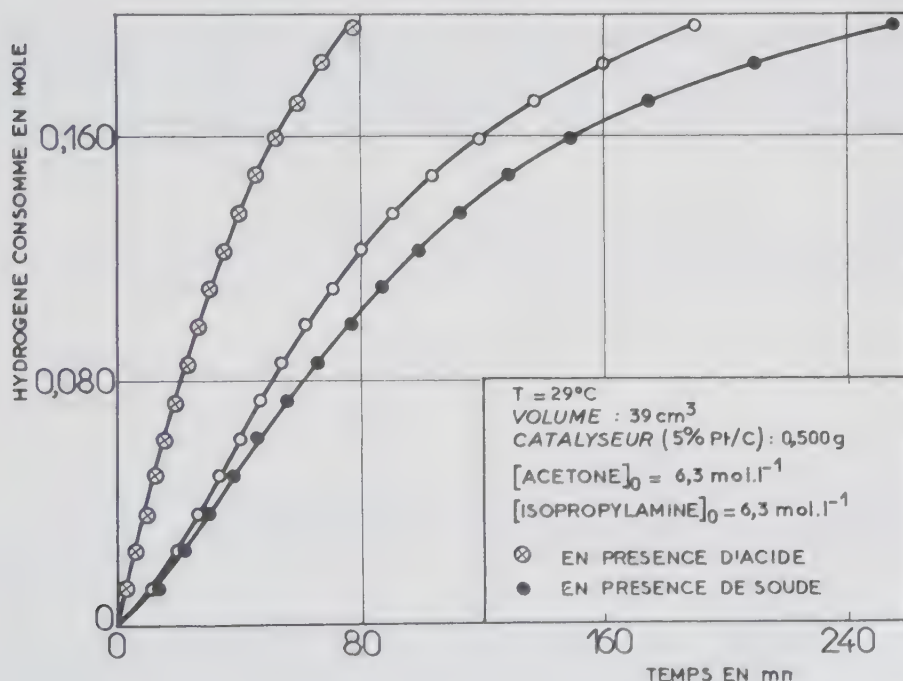


Fig. 22. Hydrogénation en l'absence de solvant.

Ce qui précède peut être contrôlé en freinant la réaction homogène par adjonction de soude au milieu réactionnel. Bien que, comme en l'absence de soude, l'apparition de l'isopropanol favorise la réaction homogène et, par conséquent, la production de diisopropylamine, on doit observer qu'au total la réaction prépondérante est l'hydrogénation de l'acétone. L'expérience montre effectivement que le rendement en diisopropylamine est faible et ne dépasse pas 32 %.

5-4. - CONCLUSION

Tous les éléments expérimentaux qualitatifs ou quantitatifs obtenus dans l'étude de l'hydrogénation des mélanges d'acétone et d'isopropylamine, en solution dans l'éthanol, dans l'eau ou sans solvant, viennent à l'appui de l'hypothèse formulée initialement concernant le schéma réactionnel de la transformation ou apparaissent comme des conséquences normales de celui-ci.

Outre leur intérêt fondamental, les résultats de cette étude présentent celui de permettre, si on le désirait, d'établir a priori l'évolution du système dans un réacteur chimique au prix, il est vrai, de calculs laborieux qu'il conviendrait éventuellement de faire à l'aide d'une calculatrice analogique ou numérique.

Sur le plan de l'étude entreprise, il est possible d'aborder un cas plus complexe encore et plus précisément de dégager le comportement cinétique du système acétone-ammoniac lors de son hydrogénation sur le platine. Enfin, l'étude parallèle que l'on peut faire sur un catalyseur au nickel doit aboutir à rendre compte des différences frappantes qu'il présente vis-à-vis du platine.

6. - HYDROGENATION DES SOLUTIONS D'ACETONE ET D'AMMONIAC SUR PLATINE

L'hydrogénation des solutions d'acétone et d'ammoniac dans l'eau ou l'éthanol fournit comme produit principal, en présence de platine, la diisopropylamine. Comme on l'a déjà signalé, on ne peut admettre, en vertu du principe de moindre changement de structure, que la transformation se fasse en une seule étape, ni même en un seul processus homogène-hétérogène du type décrit ci-dessus et on considère qu'il se forme intermédiairement la monoisopropylamine. Le schéma réactionnel de la transformation de celle-ci en diisopropylamine a été solidement établi dans les sections précédentes et l'on est naturellement amené, par analogie, à prêter à la monoisopropylamine un schéma de formation identique. Il est toutefois difficile de le vérifier directement car même si l'on suivait l'apparition transitoire de la monoisopropylamine, ce qui serait possible sinon avec le platine, du moins avec le nickel comme on le verra dans la suite, il reste que l'on ne sait pas préparer et isoler l'imine primaire $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{NH}$ ou isopropylimine dont l'hydrogénation fournit l'isopropylamine. Rappelons simplement à ce propos que ZUMAN (20) (21) a décelé, par polarographie en solution aqueuse, la formation à partir d'acétone et d'ammoniac de l'imine précédente ou de son produit d'hydratation $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2)$ avec une constante d'équilibre très faible, de l'ordre de 0,004 à 0,006, à la température ordinaire.

Dans ces conditions et en raison de la complexité du système réactionnel, on s'est borné à une étude succincte de quelques caractéristiques de la réaction pour vérifier sur un certain nombre de points la compatibilité du schéma proposé avec les faits expérimentaux.

6-1. - REACTION EN SOLUTION AQUEUSE

6-11. - Méthodes expérimentales

Le mode opératoire est analogue à celui qu'ont employé SKITA et KEIL (15) qui, en opérant à 20 °C sous 3 atmosphères, avec du platine colloïdal comme catalyseur, ont obtenu quasi exclusivement l'amine secondaire à partir de solutions aqueuses d'un composé carbonylé et d'ammoniac.

Dans le présent travail, la plupart des expériences ont été également réalisées dans l'eau, mais à une température de l'ordre de 60 °C pour que l'hydrogénation se fasse à une vitesse convenable. On procède de la manière déjà décrite (paragraphe 2-12). Dans la mesure où la formation des termes successifs isopropylamine et diisopropylamine obéit au même schéma, l'équilibre homogène qui fournit l'imine primaire doit s'établir rapidement dans l'eau, de sorte qu'il est inutile, comme en témoigne la bonne reproductibilité des résultats, de prendre des dispositions spéciales à cet égard et en particulier d'agiter le mélange homogène sous gaz inerte avant de l'hydrogéner. Les catalyseurs au platine utilisés dans cette partie de l'étude correspondent à de nouveaux lots de fabrication (B,C,D), le catalyseur employé jusqu'à présent appartenant au lot A.

Pour suivre la réaction, on procède au dosage de la diisopropylamine et de l'isopropanol. On peut également déterminer l'acétone et, comme précédemment, le dosage fournit la somme de l'acétone sous forme libre et sous forme d'imines. Enfin, on dispose encore de la quantité d'hydrogène consommé.

6-12.- Nature des produits formés

Dans les conditions expérimentales choisies, l'hydrogénation des solutions d'acétone et d'ammoniac ne fournit, comme produits principaux que la diisopropylamine et l'isopropanol. La monoisopropylamine n'apparaît pas en concentration notable ainsi qu'on le vérifie par un test qualitatif (38) ou par chromatographie en phase vapeur sur colonne de célite imprégnée de triéthanolamine : on distingue ainsi les différents constituants possibles du mélange réactionnel et, bien que la méthode soit limitée dans son exploitation quantitative par des interférences entre certains des produits, elle permet néanmoins d'établir qualitativement le même fait.

En dépit de l'imprécision relative des dosages, le tableau XXIII montre par quelques bilans sur les réactifs consommés et les produits formés qu'il n'y a pas place parmi ces derniers pour des quantités importantes d'isopropylamine ou d'autres produits provenant de réactions secondaires éventuelles. On vérifie d'ailleurs par l'expérience directe que dans les mêmes conditions, excepté la présence du catalyseur et de l'hydrogène, l'acétone n'entre pas de manière sensible dans des réactions de condensation, malgré l'alcalinité du milieu.

Tableau XXIII

Hydrogénation de solutions d'acétone et d'ammoniac - Bilans

Catalyseur B (5 % Pt/C) : 4 g

Solvant : Eau

Volume : 250 cm³

Température °C	Concentrations initiales mol. l ⁻¹		Hydrogène consommé mole	Acétone consommée mole	Isopropanol formé mole	Diisopropylamine formée mole	Hydrogène correspondant aux produits mole
	acétone	ammoniac					
71	0,55	0,196	0,083	0,089	0,066	-	-
61	2,18	2,3	0,190	-	0,027	0,085	0,197
52	2,18	0,196	0,099	0,101	0,055	-	-
26	2,18	0,196	0,085	0,091	0,056	0,0125	0,081

Le tableau XXIII montre en outre que l'hydrogénation de l'acétone en isopropanol intervient pour une part importante dans la transformation. Cela ressort aussi des résultats du tableau XXIV relatifs à la quantité d'isopropanol formé pour un avancement donné de la réaction.

Dans le tableau XXIV, on a donné également les valeurs de la vitesse initiale de réaction à différentes températures. A partir de ces résultats, on peut calculer un incrément thermique d'environ 3 kcal par mole.

Faute de renseignements quantitatifs sur le schéma réactionnel, dont on sait d'avance qu'il est très complexe, il n'est pas possible d'attribuer à la valeur mesurée une signification précise.

Tableau XXIV
Influence de la température

Catalyseur B (5 % Pt/C) : 4 g

Solvant : Eau

Volume : 250 cm³

Concentrations initiales : $[\text{acétone}]_0 = 2,18 \text{ mol. l}^{-1}$ $[\text{ammoniac}]_0 = 0,196 \text{ mol. l}^{-1}$

L'isopropanol formé est déterminé pour l'avancement correspondant à 0,070 mole d'hydrogène consommé (0,280 mole par litre de solution).

Température °C	Vitesse initiale $V_0 \times 10^3$ mol. mn ⁻¹	Isopropanol formé mole
71	3,1	0,042
61	2,6	0,042
52	2,2	0,038
42,5	1,97	0,043
26	1,45	0,044

6-13.- Eléments cinétiques

Pour des raisons expérimentales, l'hydrogénation du système ammoniac-acétone a été étudiée à 61 °C au lieu de 29 °C pour l'hydrogénation du système isopropylamine-acétone. Cette dernière transformation constituant en réalité la seconde partie de la première prise dans son ensemble, on a tout d'abord vérifié que son comportement n'était pas qualitativement altéré par le changement de température.

Les résultats des expériences de contrôle faites à 61 °C sont groupés dans le tableau XXV. On note de nouveau l'existence d'un maximum de la vitesse initiale lorsque, à concentration initiale constante d'acétone, on fait varier celle d'isopropylamine. Comme à 29 °C, le maximum se produit pour des concentrations approximativement équimolaires des réactifs et il est peu accentué.

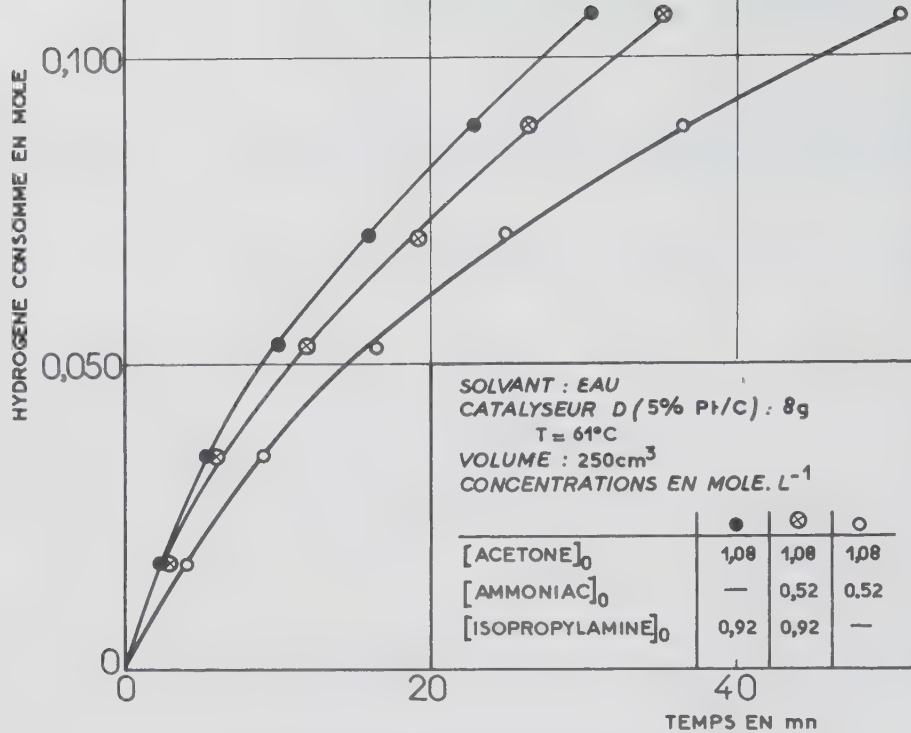


Fig.23. Hydrogénation du mélange acétone + ammoniac.
 Influence du produit intermédiaire.

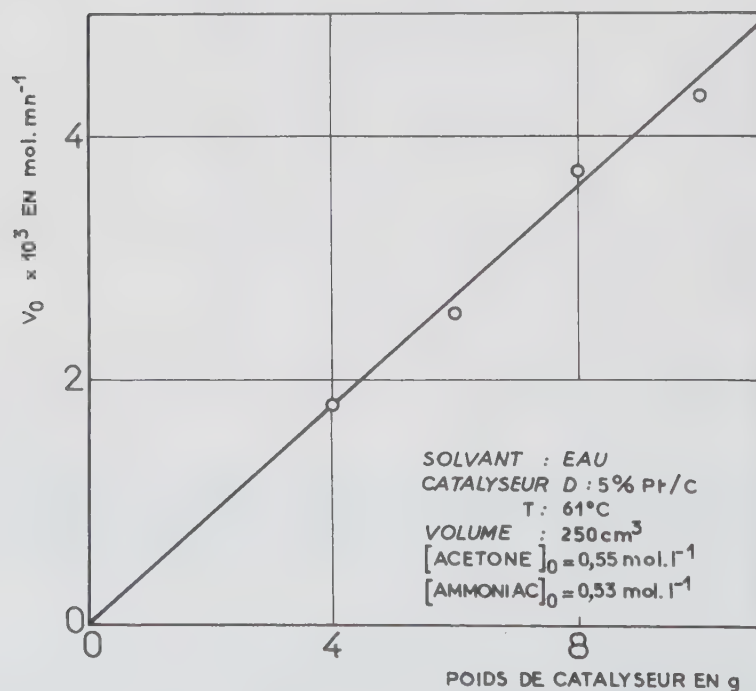


Fig.24. Influence de la quantité de catalyseur sur
 la vitesse initiale d'hydrogénation.

Tableau XXV

Hydrogénation de solutions d'acétone et d'isopropylamine

Catalyseur C (5 % Pt/C) : 4 g

T = 61 °C

Solvant : Eau

 $[\text{acétone}]_0 = C = 0,55 \text{ mol. l}^{-1}$ Volume = 250 cm³

Concentration initiale d'isopropyl- amine x mol. l ⁻¹	Vitesse initiale V _o x 10 ³ mol. mn ⁻¹	Sélectivité pour un avancement donné (60 %)		
		Hydrogène consommé mole	Diisopropyl- amine formée mole	Diisopropyl- amine %
0,085	6,1	0,0128	0,005 *	40
0,22	7,6	0,033	0,022	67
0,32	7,7	0,048	0,033	69
0,47	8,5	0,070	0,053	76
0,67	7,9	0,082	0,064	78
0,94	5,9	0,082	0,069	84
* Valeur faible très approximative.				

En cinétique courante, et de même qu'à 29 °C, la réaction ne présente pas de particularité. La sélectivité en diisopropylamine reste bonne en général, d'autant plus que la concentration en isopropylamine est plus grande.

D'une manière générale, l'hydrogénation des solutions aqueuses d'acétone et d'isopropylamine a une allure identique à 61 et à 29 °C.

Le schéma proposé pour l'amination de l'acétone par l'ammoniac se compose en ligne principale d'une alternance de deux réactions homogènes (formation des imines primaire et secondaire) avec deux réactions hétérogènes (hydrogénation des imines en amines).

La première paire de réactions homogène-hétérogène fournit l'isopropylamine qui, par une succession de réactions analogues, conduit à la diisopropylamine. Le fait que l'isopropylamine intermédiaire n'apparaisse pas en concentration importante au cours de la transformation implique que sa formation soit plus lente que sa consommation et impose sa vitesse à l'ensemble. On peut vérifier directement cette conclusion en mettant en œuvre simultanément l'ammoniac et l'isopropylamine avec l'acétone : la vitesse d'hydrogénation doit être notablement augmentée par rapport à celle du système acétone-ammoniac seul et se rapprocher de la vitesse propre au système acétone-isopropylamine seule, pour autant que les conditions d'adsorption de ce dernier ne soient pas modifiées trop profondément par la présence d'ammoniac dans le système mixte. C'est ce qu'on constate par la comparaison des trois expériences dont les résultats sont traduits par la figure 23. Dans des essais comparables effectués dans

l'éthanol, on a pu en outre faire ressortir, comme on le verra plus loin, que dans le système mixte l'ammoniac ne commence à être consommé que lorsque la majeure partie de l'isopropylamine a disparu.

On a prêté, par hypothèse, à l'isopropylamine un schéma de formation identique à celui établi expérimentalement pour la diisopropylamine. En conséquence, on s'attend à ce que la transformation globale du système ammoniac-acétone, dont la formation de l'isopropylamine règle le cours, présente des caractéristiques générales comparables à celles de la transformation du système isopropylamine-acétone. Pour le vérifier, on a effectué une série d'essais dans lesquels on a mis en œuvre une concentration initiale constante d'acétone et des concentrations initiales croissantes d'ammoniac. Les vitesses initiales mesurées sont données dans le tableau XXVI : on note de nouveau l'existence d'un maximum de vitesse initiale peu accentué qui se produit pour des concentrations approximativement équimolaires des réactifs ; dans l'ensemble, la vitesse initiale varie peu comme on l'attend puisque le maximum tend à s'effacer d'autant plus que l'équilibre préalable de formation de l'imine est moins avancé (paragraphe 5-21) et que l'on sait d'autre part que la constante de cet équilibre, dans le cas de l'imine primaire, est petite. A un réactif près, les expériences du tableau XXVI sont les mêmes que celles du tableau XXV et la comparaison directe montre clairement l'analogie des résultats.

Tableau XXVI

Vitesses initiales d'hydrogénation des solutions aqueuses
d'acétone et d'ammoniac

Catalyseur D (5 % Pt/C) : 4 g

T = 61 °C

Solvant : Eau

Volume : 250 cm³

[acétone]₀ = C = 0,55 mol. l⁻¹

Concentration initiale d'ammoniac mol. l ⁻¹ y	$\frac{y}{C}$	Vitesse initiale x 10 ⁻³ mol. mn ⁻¹
0,22	0,40	1,5
0,43	0,78	2,2
0,53	0,96	1,8
0,64	1,16	1,8
0,88	1,6	1,8
1,71	3,1	2,0
2,13	3,9	2,0

En raison de cette analogie, on est conduit à penser que dans la formation de l'isopropylamine, dont on sait déjà qu'elle règle le cours de la transformation globale du système

ammoniac-acétone, c'est finalement la réaction hétérogène d'hydrogénation de l'imine primaire qui constitue l'étape cinétique et que l'équilibre homogène préalable peut être considéré comme constamment établi. Il est facile de vérifier cette déduction en examinant l'influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse d'hydrogénation du système. Les résultats de la figure 24, établis pour la vitesse initiale, montrent qu'effectivement la vitesse d'hydrogénation est proportionnelle à la quantité de catalyseur ; il en est de même pour la vitesse courante. On peut donc en conclure que c'est bien l'hydrogénation de l'imine primaire en isopropylamine qui constitue l'étape cinétique dans l'hydrogénation du système ammoniac-acétone en solution aqueuse, sur platine. La réaction concurrente d'hydrogénation de l'acétone en isopropanol, qui est affectée de la même manière par la quantité de catalyseur employée, ne modifie pas par son existence la conclusion précédente.

Pour la clarté de l'exposé, les conclusions précédentes ont été établies d'une manière qui peut paraître rigoureuse mais qui ne doit pas faire illusion. En effet, elles reposent sur des analogies dont on ne peut pas réduire totalement le caractère approximatif et sur des faits expérimentaux dont le nombre et la précision sont assez limités. En particulier, le fait que l'hydrogénation de l'imine primaire soit seule limitative de la cinétique d'ensemble ne doit être accepté que comme une première approximation.

6-14.- Influence des concentrations sur la sélectivité

Comme dans le cas du système isopropylamine-acétone, l'étude des vitesses relatives d'amination et d'hydrogénation en isopropanol de l'acétone dans le système ammoniac-acétone est susceptible de compléter les indications recueillies jusqu'ici sur le schéma réactionnel.

Dans la mesure où l'étape cinétique de l'amination est l'hydrogénation hétérogène de l'imine primaire, on doit observer selon les concentrations de réactifs une évolution de la sélectivité en amine qualitativement identique à celle du système isopropylamine-acétone. On s'attend donc à ce que la sélectivité en amine secondaire soit fonction exclusivement de la concentration d'ammoniac dans le mélange. Pour des réactions effectuées à partir d'une même concentration d'acétone, la quantité de diisopropylamine formée rapportée à l'hydrogène consommé doit augmenter avec la concentration d'ammoniac et corrélativement, elle doit diminuer au cours d'une même réaction d'autant moins rapidement que l'ammoniac s'épuise moins vite et par conséquent qu'elle est initialement en concentration plus grande.

C'est ce qu'on observe sur la figure 25 pour trois expériences faites dans les conditions décrites ci-dessus.

Réciproquement, pour des essais dans lesquels la concentration initiale d'ammoniac est maintenue constante, la sélectivité en diisopropylamine devrait être indépendante de la concentration en acétone. En fait, la figure 26 montre pour trois essais effectués à concentration initiale d'ammoniac constante que si la variation de sélectivité d'une expérience à l'autre est effectivement beaucoup plus faible dans ce cas que lorsqu'on fait varier la concentration initiale d'ammoniac, elle n'est cependant pas nulle.

De nouveau, les conclusions selon lesquelles l'équilibre homogène fournissant l'imine primaire est constamment établi et que l'étape limitative est l'hydrogénation de cette imine en amine primaire n'apparaissent comme valables qu'en première approximation.

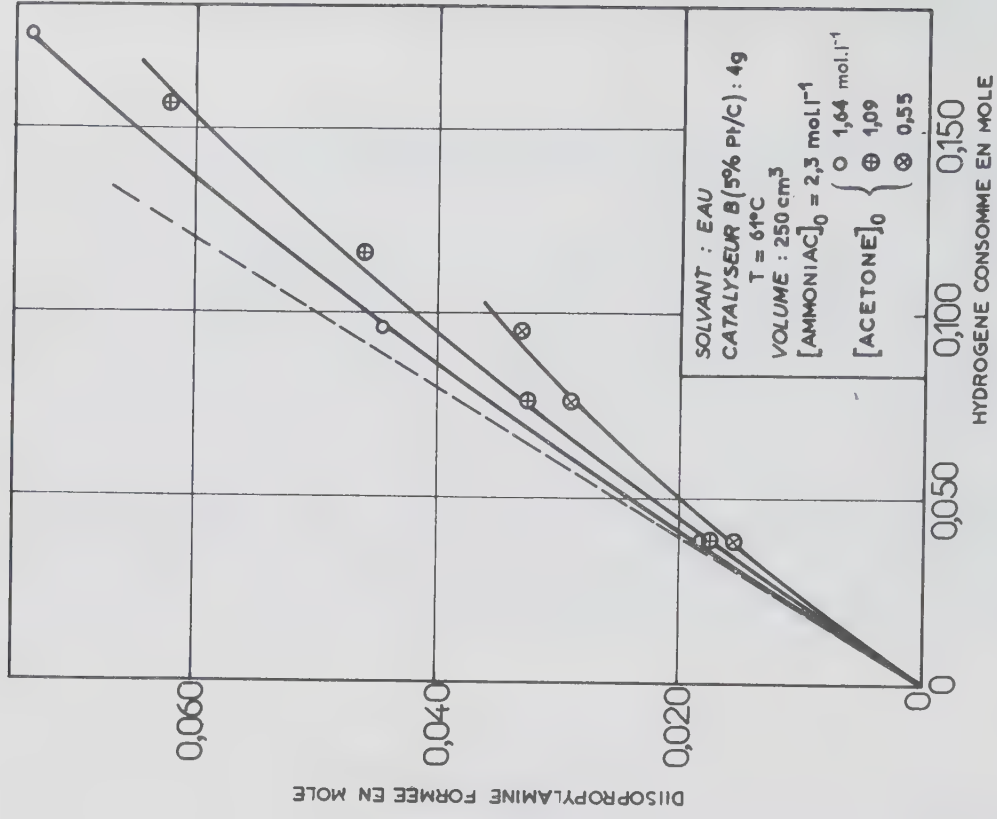


Fig.26. Influence des concentrations sur la sélectivité.

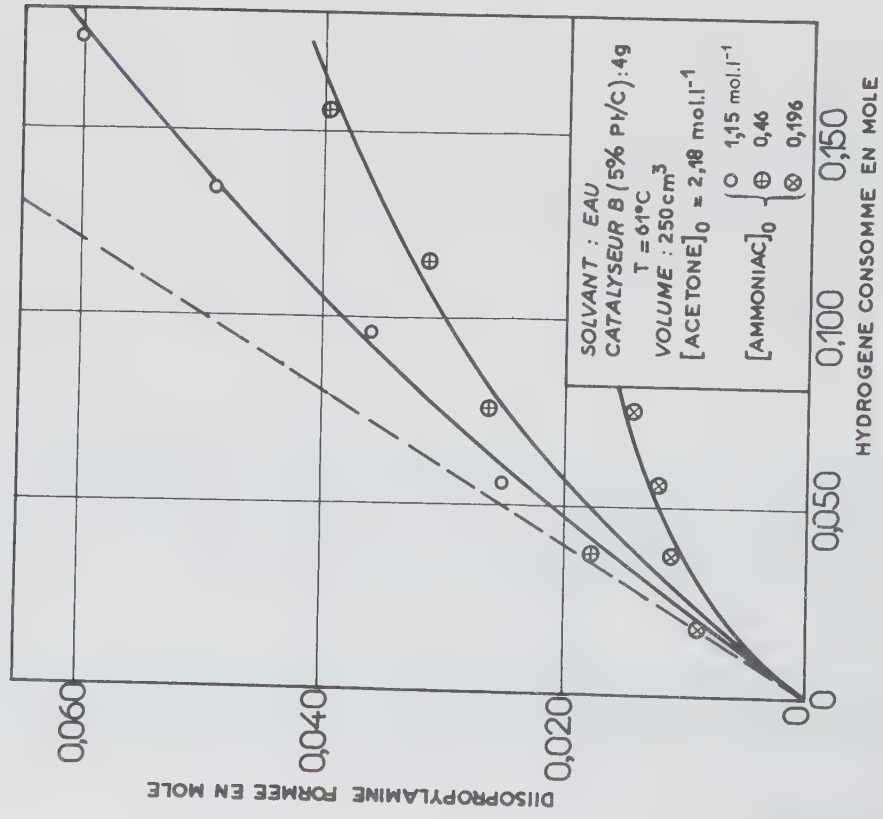


Fig.25. Influence des concentrations sur la sélectivité.

6-2.- REACTION EN SOLUTION DANS L'ALCOOL ETHYLIQUE ANHYDRE

En solution dans l'éthanol anhydre, l'expérimentation a été limitée à quelques essais essentiellement destinés à vérifier que, dans le processus d'amination réductrice de l'acétone, la réactivité de l'isopropylamine, via l'imine secondaire, permet de rendre compte de ce qu'elle n'apparaît pas en concentrations notables lors de la transformation du système ammoniac-acétone. Expérimentalement, on opère de la même façon qu'en solution aqueuse.

Lorsqu'on hydrogène des solutions d'ammoniac et d'acétone dans l'éthanol, on note que, toutes choses égales par ailleurs, la transformation est plus rapide que dans l'eau, comme dans le cas du système isopropylamine-acétone. Le gain de vitesse à 61 °C est, en valeur relative, du même ordre pour l'ammoniac que pour l'isopropylamine, ainsi qu'il ressort des chiffres du tableau XXVII.

D'après le même tableau, il apparaît que lorsqu'on hydrogène un mélange d'ammoniac et d'isopropylamine en présence d'acétone, on mesure en solution éthylique comme en solution aqueuse une vitesse proche de celle du mélange d'isopropylamine seule et d'acétone prises respectivement en concentrations identiques.

Tableau XXVII

Comparaison des solvants eau et éthanol

Catalyseur D (5 % Pt/C) : 8 g T = 61 °C

Solvant	Concentrations initiales mol. l ⁻¹			Vitesse initiale V ₀ x 10 ³
	Acétone	Ammoniac	Isopropyl- amine	
Eau	1,09	0,52	-	4,5
Ethanol				14
Eau	1,09	-	0,92	7,7
Ethanol				34
Eau	1,09	0,52	0,92	6,4
Ethanol				24

Le comportement du système ammoniac-isopropylamine-acétone apparaît plus nettement si l'on met l'isopropylamine en défaut comparativement à l'acétone. On voit sur la figure 27 que la vitesse de consommation de l'hydrogène tombe assez brusquement après que la quantité correspondant à l'isopropylamine mise en œuvre a été absorbée par le système. La figure 28 donne une illustration du même fait pour une expérience (39) réalisée à 29 °C, à

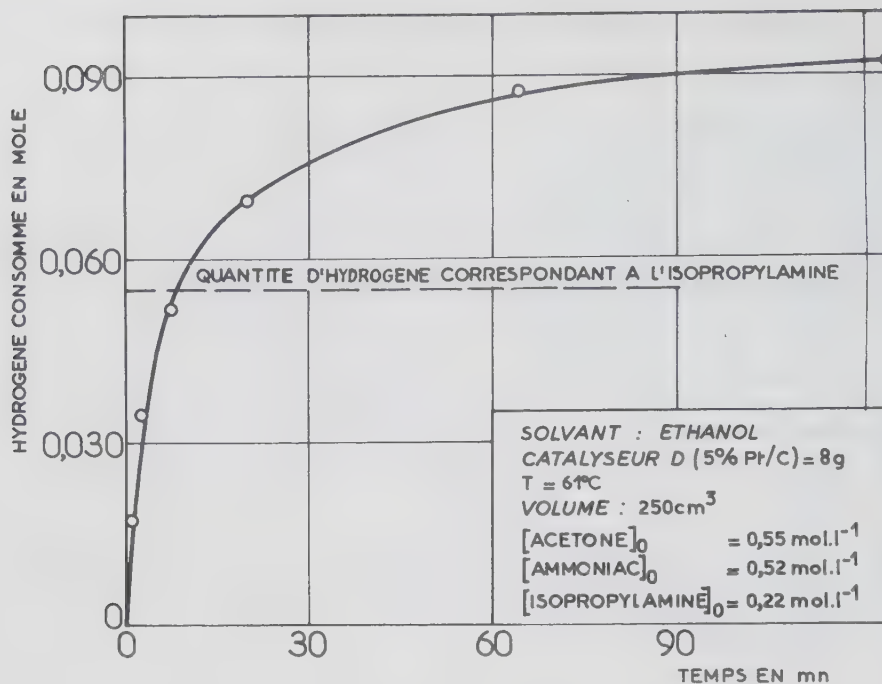


Fig. 27. Influence du produit intermédiaire.

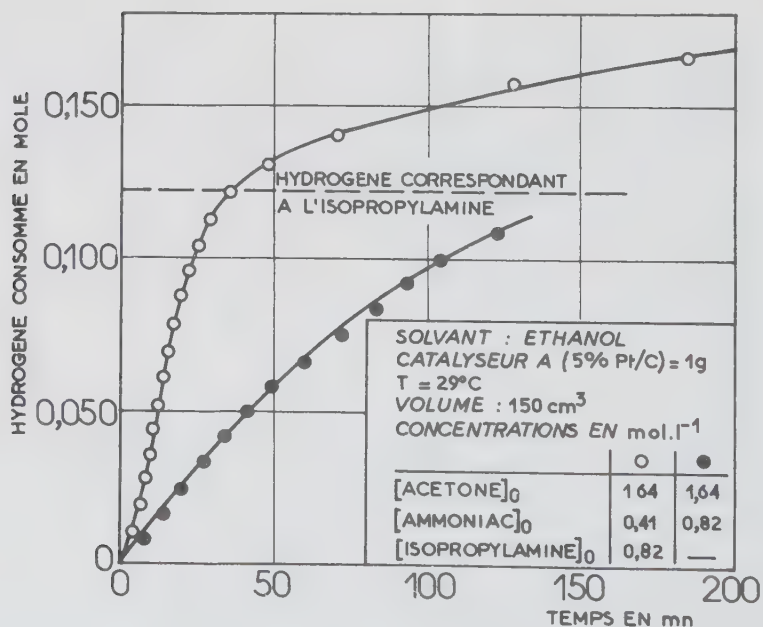


Fig. 28. Influence du produit intermédiaire.

côté du résultat d'un essai effectué dans des conditions identiques sur une solution d'acétone et d'ammoniac dans le rapport stoechiométrique.

Ainsi, on vérifie que le schéma réactionnel dans l'hydrogénation des systèmes ammoniac-acétone sur platine, peut admettre l'isopropylamine comme produit intermédiaire sans qu'elle apparaisse au dosage.

6-3.- CONCLUSION

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus tendent à montrer que, dans les conditions choisies, l'amination réductrice de l'acétone par l'ammoniac en présence de platine consiste en la succession de deux étapes complexes aboutissant la première à l'isopropylamine et la seconde à la diisopropylamine, le schéma de chacune d'elles étant identique et les constantes cinétiques telles que l'isopropylamine intermédiaire n'apparaisse pas en concentration notable. Cinétiquement, la transformation est réglée en première analyse par l'hydrogénation d'un produit de réaction homogène entre l'acétone et l'ammoniac, lui-même en concurrence en outre avec l'hydrogénation de l'acétone elle-même. Aucun fait d'expérience ne va à l'encontre du schéma réactionnel proposé par extension de celui qui a été établi auparavant pour la seconde étape. En plus des réserves déjà faites, il faut cependant noter que la nature du produit de réaction homogène entre ammoniac et acétone a été établie surtout sur la base d'une analogie avec la réaction homogène de l'isopropylamine sur l'acétone et n'est étayée par aucune preuve expérimentale décisive.

7. - REACTIONS CATALYTIQUES HETEROGENES SUR NICKEL DE RANEY

On sait que, dans l'amination réductrice de l'acétone par l'ammoniac, la transformation s'arrête pratiquement à l'amine primaire avec le nickel, tandis que le principal produit est l'amine secondaire sur le platine. Dans ce dernier cas, il est certain cependant que l'isopropylamine se forme intermédiairement. Dans le schéma réactionnel établi plus haut, la réaction homogène reste inchangée en présence de l'un ou l'autre des catalyseurs solides et la différence observée doit provenir de la réaction hétérogène. Pour vérifier et préciser cette conclusion, on est amené à étudier les réactions catalytiques hétérogènes sur nickel.

7-1. - REACTIONS DU SYSTEME ACETONE + ISOPROPYLAMINE

7-11. - Etude des hydrogénations

Les hydrogénations sont effectuées comme précédemment à 29 °C, dans l'alcool éthylique. Les résultats expérimentaux sont exploités de la manière déjà exposée à propos du platine.

Soumise à l'action de l'hydrogène en présence de nickel de Raney, l'imine fournit quantitativement la diisopropylamine. La vitesse initiale de réaction permet de calculer la constante de vitesse :

$$k'_i = 0,105. 10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1} . (\text{g de nickel})^{-1}$$

De la même manière, on détermine la constante de vitesse d'hydrogénation de l'acétone :

$$k'_c = 0,30. 10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1} (\text{g de nickel})^{-1}$$

Pour obtenir le rapport des coefficients d'adsorption de l'imine et de l'acétone, on hydrogène des mélanges de ces deux réactifs en solution dans l'éthanol. La vitesse initiale d'hydrogénation pour un tel système s'écrit :

$$V_o = \frac{k'_i b'_i c_i + k'_c b'_c c_c}{b'_i c_i + b'_c c_c}$$

équation dans laquelle les indices i et c sont, comme précédemment, relatifs à l'imine et à l'acétone.

Comme à propos du platine, on transforme cette expression pour obtenir une relation linéaire :

$$\frac{V_o - k'_i}{k'_c - V_o} = \frac{b'_c c_c}{b'_i c_i}$$

et, en portant le premier membre en fonction de $\frac{c_c}{c_i}$, on doit obtenir une droite dont la pente donne $\frac{b'_c}{b'_i}$. Le tableau XXVIII et la figure 29 (droite I) illustrent cette manière de faire.

Tableau XXVIII

Hydrogénation concurrente de l'acétone et de l'imine

Catalyseur (Nickel de Raney) = 10 g T = 29 °C Solvant : Ethanol

Acétone c_c mol. l-1	Imine c_i mol. l-1	$\frac{c_c}{c_i}$	Vitesse initiale x 10 ³ mol. mn-1
1,36	0	-	3,0
2,05	0,76	2,7	2,6
1,36	0,76	1,79	2,4
0,68	0,76	0,90	2,05
0,27	0,76	0,36	1,55
0	0,76	0	1,05

On trouve ainsi :

$$\frac{b'_c}{b'_i} = 1,35$$

et on en déduit :

$$\frac{k'_c b'_c}{k'_i b'_i} = 3,9$$

résultat qui définit la réactivité de l'acétone par rapport à celle de l'imine sur le nickel de Raney, à 29 °C et dans l'éthanol.

On détermine également le rapport des coefficients d'adsorption de l'imine et de l'iso-propylamine suivant la méthode décrite dans le cas du platine. Le tableau XXIX présente ces résultats.

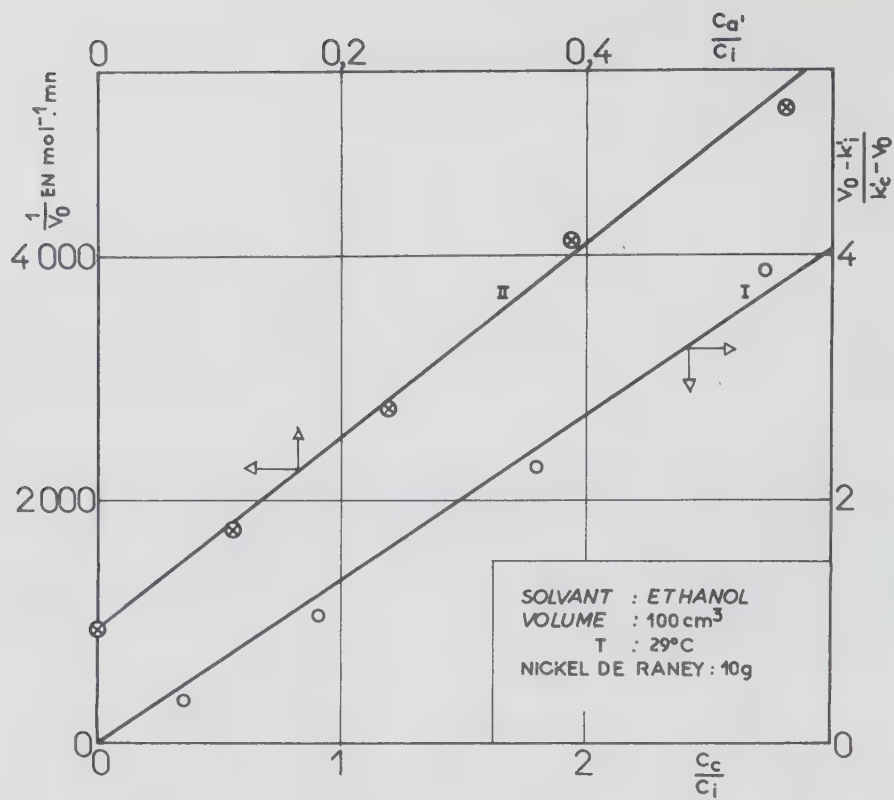


Fig.29. Détermination des coefficients d'adsorption sur nickel de Raney.

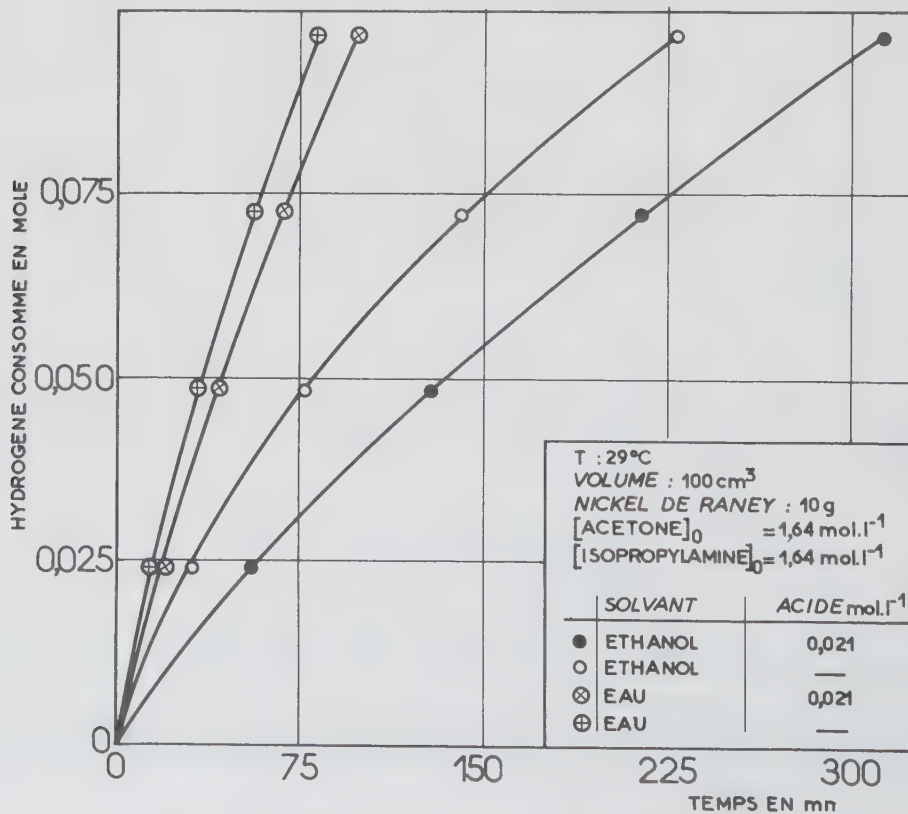


Fig.30. Hydrogénation des solutions d'acétone et d'isopropylamine sur nickel de Raney.

Tableau XXIX

Hydrogénation de l'imine en présence d'isopropylamine

Catalyseur (Nickel de Raney) = 10 g T = 29 °C Solvant : Ethanol

Imine c_i mol. l ⁻¹	Isopropyla- mine $c_{a'}$ mol. l ⁻¹	$\frac{c_{a'}}{c_i}$	Vitesse initiale x 10 ³ mol. mn ⁻¹
1,06	0,117	0,11	0,57
0,98	0,23	0,23	0,36
0,91	0,35	0,38	0,24
0,83	0,47	0,57	0,192

D'après la figure 29, on calcule par la pente de la droite II représentant $\frac{1}{V_o}$ en fonction de $\frac{c_a}{c_i}$:

$$\frac{b'_{a'}}{b'_i} = 8,3$$

On note tout de suite la différence considérable qui apparait entre le nickel et le platine puisque pour ce dernier les trois rapports ci-dessus prennent respectivement les valeurs 0,01, 0,0005 et 0,95.

7-12.- Etude de la réaction composite

Sur le nickel de Raney, l'acétone étant environ quatre fois plus réactive que l'imine, on peut prévoir que, dans l'amination de l'acétone par l'isopropylamine la formation de la diisopropylamine sera défavorisée par rapport à celle de l'isopropanol et que la vitesse d'hydrogénation sera d'autant plus faible qu'il y aura plus d'imine présente. Enfin l'isopropylamine pourra gêner la réaction hétérogène en raison de son coefficient d'adsorption assez élevé.

Sans vouloir reprendre l'étude systématique de la réaction complexe sur le nickel de Raney, il était intéressant de vérifier par quelques expériences que le schéma réactionnel proposé permet, dans ce cas également, de rendre compte du comportement de la réaction.

Le tableau XXX et la figure 30 présentent les résultats obtenus dans deux essais effectués dans l'éthanol, à 29 °C. Dans le premier essai, on a procédé à l'hydrogénation sans attendre que l'équilibre homogène soit établi et on n'obtient que 14,9 % de diisopropylamine par rapport à l'hydrogène consommé, bien que la réaction n'ait pas été poussée très loin. Le second essai a été effectué en présence de sel d'amine, de telle façon que l'équilibre homogène soit pratiquement atteint. Le rendement en diisopropylamine est un peu meilleur (23,8 % de l'hydrogène consommé), mais reste médiocre, comme on l'attendait. On note également que, comme prévu, la vitesse globale d'hydrogénation est plus petite dans le second cas en raison de la faiblesse relative de la constante de vitesse d'hydrogénation de l'imine.

Tableau XXX

Hydrogénation des solutions d'acétone et d'isopropylamine sur nickel

Catalyseur (Nickel de Raney) = 10 g T = 29 °C

Volume = 100 cm³ [acétone]₀ = [isopropylamine]₀ = 1,64 mol. l⁻¹

Solvant	Vitesse initiale x 10 ³ mole. mn ⁻¹ [g de catalyseur] ⁻¹	Diisopropyl- amine formée mole	Diisopropyl- amine % par rapport à l'hydrogène
Ethanol	0,079	0,0144	14,9
Ethanol *	0,043	0,0231	23,8
Eau	0,142	négligeable	-
Eau *	0,178	négligeable	-
* Expériences effectuées en présence de 0,021 mol. l ⁻¹ d'acide chlorhydrique, soit 1,28 % par rapport à l'isopropylamine.			

Les solutions sont hydrogénées immédiatement, sans agitation préalable sous azote. Dans les quatre expériences, l'avancement lors du bilan est de 59 %, pour 0,097 mole d'hydrogène consommé.

Lorsqu'on opère dans l'eau à 29 °C, la concentration d'imine à l'équilibre homogène est très faible et, dans la mesure où le rapport des réactivités de l'imine secondaire et de l'acétone n'est pas trop fortement modifié en faveur de l'imine par le changement de milieu, la réaction doit se limiter à l'hydrogénation de l'acétone. Le tableau XXX et la figure 30 déjà cités présentent également les résultats de deux essais effectués dans les mêmes conditions que dans l'éthanol, au solvant près. On trouve effectivement que le rendement en diisopropylamine est sensiblement nul et que, parallèlement, la vitesse d'absorption de l'hydrogène est plus grande, que l'on soit en présence de sel d'amine ou non.

L'amination de l'acétone par l'isopropylamine sur le nickel de Raney s'effectue donc, au mieux, avec de mauvais rendements. Pour obtenir la diisopropylamine avec ce catalyseur, il est nécessaire d'isoler l'imine avant de la soumettre à l'hydrogénation soit pure, soit dans des solvants tels que l'éthanol, comme l'indiquent des travaux antérieurs. Avec le platine cette opération intermédiaire est inutile.

Ces faits expérimentaux sont justifiés par la différence considérable qui apparaît dans les réactivités relatives de l'acétone et de l'imine sur ces deux catalyseurs. Il faut d'ailleurs ajouter que les vitesses d'hydrogénation sont, à poids égal de catalyseur, beaucoup plus faibles sur le nickel, comme il ressort des valeurs des constantes de vitesse k'_i et k'_c ainsi que de celles des vitesses initiales dans le tableau XXX.

On peut remarquer encore que la réaction homogène, du fait de l'équilibre relativement mobile auquel elle donne lieu, joue en quelque sorte le rôle d'amplificateur vis-à-vis

des tendances de chacun des catalyseurs. Avec le platine, elle compense progressivement la transformation de l'imine en amine secondaire, tandis que sur le nickel, elle rétrograde en isopropylamine et acétone à mesure que cette dernière est hydrogénée en isopropanol. Tous les facteurs jouent donc dans le même sens pour inverser les sélectivités du platine et du nickel.

C'est cette inversion qu'illustre la comparaison de la figure 30 avec la figure 31, dans laquelle on a porté la consommation d'hydrogène en fonction du temps pour quatre essais identiques aux précédents mais effectués sur platine (tableau XXXI).

Tableau XXXI

Hydrogénation de solutions d'acétone et d'isopropylamine sur platine

Catalyseur (5 % Pt/C) = 1 g

T = 29 °C

Volume = 100 cm³

[acétone]₀ = [isopropylamine]₀ = 1,64 mol. l⁻¹

Solvant	Vitesse initiale x 10 ³ mol. mn ⁻¹ [g de catalyseur] ⁻¹	Diisopropyl- amine formée mole	Diisopropyl- amine % par rapport à l'hydrogène
Ethanol	14,6	0,101	100
Ethanol *	15,1	0,097	100
Eau	5,1	0,081	84
Eau *	5,1	0,084	87

*Expériences effectuées en présence de 0,021 mol. l⁻¹ d'acide chlorhydrique, soit 1,28 % par rapport à l'isopropylamine.

Les solutions sont hydrogénées immédiatement, sans agitation préalable sous azote. Dans les quatre expériences, l'avancement lors du bilan est de 59 %, pour 0,097 mole d'hydrogène consommé.

7-2.- HYDROGENATION DES SOLUTIONS D'ACETONE ET D'AMMONIAC

On a déjà mentionné, dans l'étude bibliographique résumée en introduction que plusieurs auteurs, et en particulier MIGNONAC, ont obtenu l'isopropylamine comme principal produit d'hydrogénation des mélanges d'acétone et d'ammoniac, en solution aqueuse ou alcoolique, en opérant avec un catalyseur au nickel, dans des conditions opératoires diverses.

Selon les conclusions du paragraphe précédent, le nickel apparaît effectivement comme quasi incapable d'hydrogéner l'imine secondaire en présence d'acétone de sorte que s'il arrive à provoquer la formation d'isopropylamine, et l'expérience montre qu'il le fait, il ne catalyse pas l'amination plus avant.

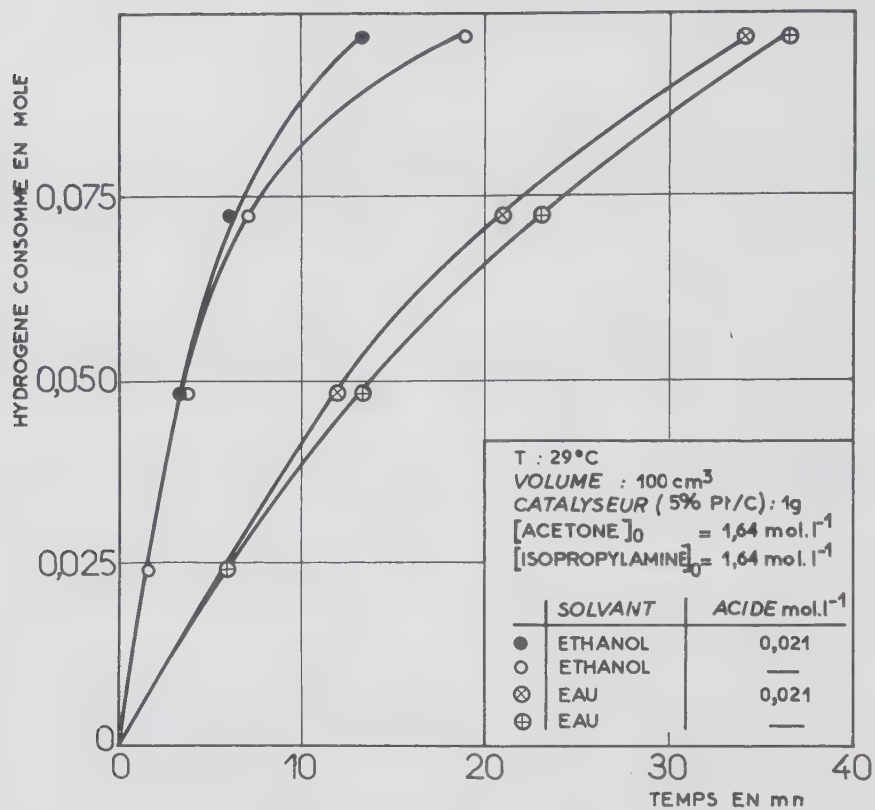


Fig.31. Hydrogénation sur platine.

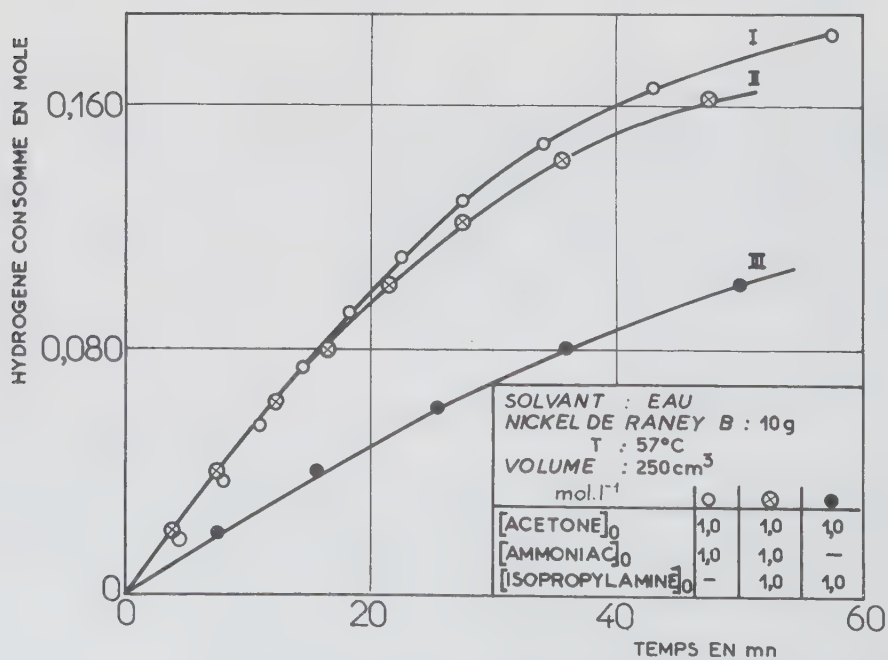


Fig.32. Hydrogénation du mélange acétone+ammoniac sur nickel de Raney.
Influence du produit intermédiaire.

Ce fait établi, on a réalisé un certain nombre d'expériences avec le système ammoniac-acétone dans le but de montrer, de même qu'avec le platine, que l'ensemble des résultats expérimentaux est cohérent avec le schéma réactionnel posé comme hypothèse de travail. On se propose en outre d'établir des comparaisons entre le nickel et le platine dans la réaction à partir d'ammoniac.

7-21.- Réaction en solution aqueuse

La méthode expérimentale est la même que décrite antérieurement. Sauf spécification contraire, les expériences de cette série sont faites à 57 °C. Le nickel de Raney est préparé de la même manière que pour les essais du paragraphe précédent, mais constitue un lot différent.

Du fait que l'amine primaire, produit principal, se trouve ici en présence d'ammoniac et d'amine secondaire, il se pose un problème particulier d'analyse. On a déterminé la teneur en isopropylamine par différence entre l'alcalinité totale, après élimination de l'ammoniac par précipitation au cobaltinitrite, et la quantité d'amine secondaire. Le résultat a été vérifié par distillation de l'isopropylamine contenue dans la solution. Les résultats sont peu précis et les bilans difficiles à établir; ils permettent cependant de conclure à l'absence de tout autre produit secondaire du moins en quantité notable.

Dans les conditions indiquées, c'est-à-dire à 57 °C et pour des concentrations d'ammoniac et d'acétone égales et de l'ordre de la mole par litre l'hydrogénation complète fournit environ, en produits, 80 % d'isopropylamine, 10 % de diisopropylamine et 10 % d'isopropanol. Si on met en œuvre initialement deux fois plus d'acétone que d'ammoniac, la formation de diisopropylamine est un peu favorisée (18 %); corrélativement, la sélectivité en isopropylamine se trouve réduite (60 %) et celle d'isopropanol augmentée. Incidemment, on note, par comparaison avec les résultats obtenus dans l'hydrogénation du système isopropylamine-acétone à 29 °C, qu'une élévation de température semble accroître la sélectivité en amine secondaire.

Comme la transformation fournit l'amine primaire avec une bonne sélectivité, on s'attend à ce que l'hydrogénation du système ammoniac-acétone soit plus rapide que celle du système isopropylamine-acétone qui, au contraire, fournit surtout l'isopropanol; ceci, dans la mesure tout au moins où l'ammoniac n'est pas trop fortement adsorbé sur le catalyseur. Les résultats du tableau XXXII montrent qu'il en est ainsi pour différents rapports des concentrations en ammoniac ou isopropylamine et acétone; la figure 32 (courbes I et III) donne la quantité d'hydrogène absorbé en fonction du temps pour l'un de ces couples d'expériences.

Des comparaisons qui viennent d'être faites, il ressort que les deux imines du schéma réactionnel proposé ont, par rapport à l'acétone, des réactivités très différentes. Cela apparaît de manière plus directe encore sur la courbe II de la figure 32 relative à une expérience dans laquelle, à côté de l'acétone, on a mis en œuvre simultanément de l'ammoniac et de l'isopropylamine: par comparaison avec la courbe I, on voit que l'imine secondaire est si peu réactive sur nickel que l'hydrogénation concurrente de l'imine primaire n'en est pas sensiblement affectée sauf au-delà d'un certain avancement de la réaction à partir duquel la disproportion qui s'établit entre l'ammoniac et l'isopropylamine joue en faveur de cette dernière; comme on peut l'attendre, il se forme un peu plus de diisopropylamine dans cette expérience (24 %) que dans celle où l'ammoniac est seul en présence d'acétone (10 %).

Les caractéristiques dégagées pour l'hydrogénation sur nickel du système ammoniac-acétone: équilibre préalable, rapide et peu avancé, en phase homogène, réactivité de l'imine

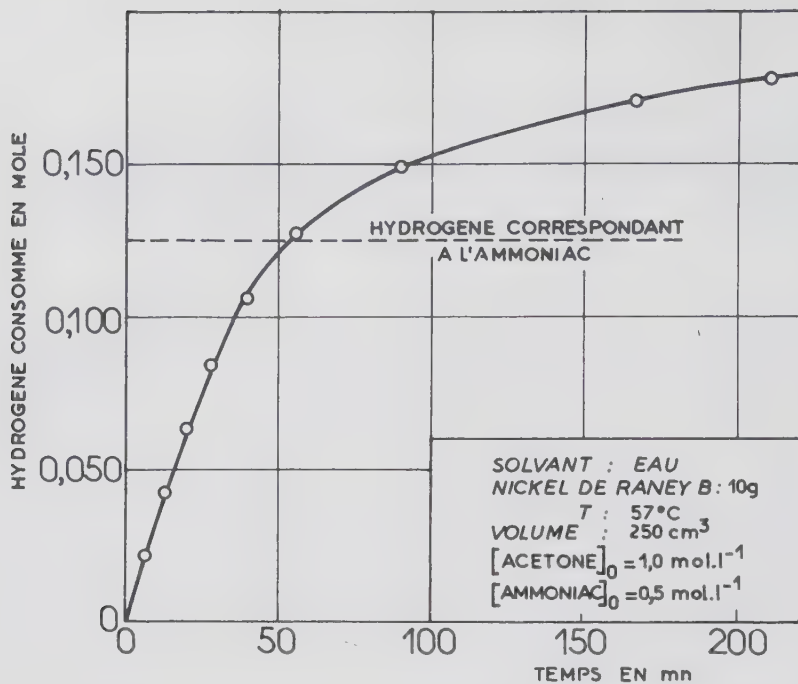


Fig. 33. Hydrogénation d'une solution aqueuse d'acétone et d'ammoniac.

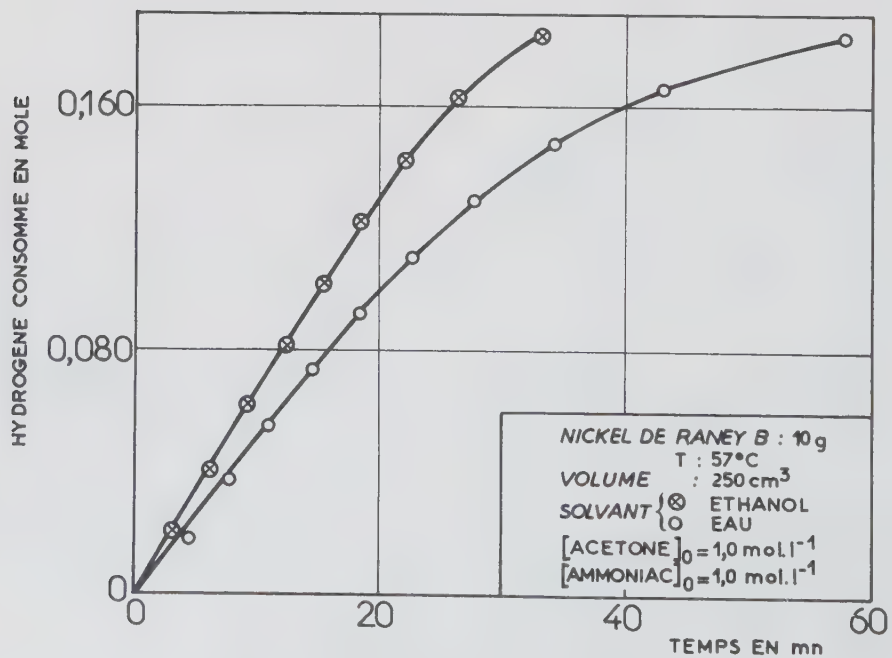


Fig. 34. Comparaison des solvants.

Tableau XXXII

Hydrogénation comparée des solutions d'acétone et d'ammoniac
et des solutions d'acétone et d'isopropylamine

Nickel de Raney B = 10 g

T = 57 °C

Solvant = Eau

Volume = 250 cm³

Concentrations initiales mol. l ⁻¹			Vitesse initiale x 10 ³ mol. mn ⁻¹
acétone	ammoniac	isopropyl- amine	
1,0	1,0	-	4,5
1,0	-	1,0	2,8
1,0	2,0	-	3,2
1,0	-	2,0	2,0
1,0	0,5	-	3,3

primaire très supérieure à celle de l'acétone en hydrogénation, quasi-absence de réaction ultérieure en diisopropylamine, montrent que l'analogie que l'on peut rechercher entre le nickel et le platine existe effectivement, mais entre la réaction du système ammoniac-acétone sur nickel et celle du système isopropylamine-acétone sur platine. La figure 33, que l'on peut comparer à la figure 19 (section 5) en ce qui concerne les réactions avec excès d'acétone, montre par exemple que la vitesse d'absorption de l'hydrogène diminue assez brusquement après qu'il en ait été consommé une quantité correspondant à l'ammoniac mis en œuvre. De même, si on mesure les vitesses initiales d'hydrogénation pour une concentration initiale constante d'acétone et des concentrations initiales différentes d'ammoniac, on s'attend à observer l'existence d'un maximum peu accentué : c'est ce que mettent en évidence, malgré leur petit nombre et leur imprécision relative, les résultats du tableau XXXIII.

Compte tenu de ce qu'on sait du schéma réactionnel dans le cas de l'hydrogénation du système isopropylamine-acétone sur platine, il y a là une présomption supplémentaire en faveur d'un schéma identique pour l'hydrogénation des mélanges ammoniac-acétone sur nickel de Raney.

7-22. - Réaction dans l'éthanol anhydre

Dans l'éthanol, à 57 °C, l'hydrogénation des mélanges ammoniac-acétone est un peu plus rapide que dans l'eau, ainsi qu'on l'a constaté pour tous les systèmes étudiés sauf pour le mélange isopropylamine-acétone sur nickel ; mais on a vu qu'alors la consommation d'hydrogène est le fait de l'hydrogénation de l'acétone quasi seule et que ce cas sort de la comparaison. Quelques éléments expérimentaux sont donnés dans le tableau XXXIV et la figure 34.

Tableau XXXIII

Variations de la vitesse initiale avec les concentrations

Nickel de Raney B = 10 g T = 57 °C Solvant : Eau

Volume = 250 cm³

Concentrations initiales mol. l ⁻¹		Vitesse initiale x 10 ³ mol. mn ⁻¹
acétone	ammoniac	
1,0	0,5	3,3
1,0	1,0	4,5
1,0	2,0	3,2
1,0	2,4	3,4

Tableau XXXIV

Hydrogénation des mélanges d'ammoniac et d'acétone sur nickel de Raney

Comparaison des deux solvants

Nickel de Raney B : 10 g T = 57 °C Volume : 250 cm³

Solvant	Concentrations initiales mol. l ⁻¹		Vitesse initiale x 10 ³ mol. mn ⁻¹
	acétone	ammoniac	
Eau	1,0	1,0	4,5
Ethanol	1,0	1,0	6,3
Eau	1,0	2,0	3,2
Ethanol	1,0	2,0	4,1

L'analyse des produits montre que la sélectivité en diisopropylamine est un peu plus élevée dans l'alcool (14 %) que dans l'eau (10 %), mais la comparaison directe de ces résultats n'est pas possible sans une étude beaucoup plus détaillée, du fait que, dans l'eau, la concentration des imines résulte d'équilibres homogènes peu avancés mais que l'on peut considérer comme établis en première approximation, alors que dans l'alcool les réactions homogènes sont beaucoup plus lentes et que la concentration des imines résulte du jeu opposé des réactions homogènes et hétérogènes.

On sait a priori que l'isopropylamine ne gêne pas l'hydrogénation du mélange ammoniac-acétone en ce qui concerne les sélectivités puisque l'isopropylamine est précisément le produit principal de cette dernière réaction.

Pour la comparaison directe avec les résultats obtenus sur platine dans l'eau (fig. 23) ou dans l'éthanol (fig. 27 et 28) et sur nickel dans l'eau (fig. 32), on a cependant examiné expérimentalement le comportement du mélange ternaire ammoniac-isopropylamine-acétone en solution dans l'éthanol, sur nickel de Raney. La figure 35 illustre les résultats obtenus (39) dans un essai effectué à 29 °C : ainsi qu'on l'attend, on note une chute rapide de la vitesse d'hydrogénation pour une quantité d'hydrogène absorbé correspondant à l'ammoniac mis en œuvre.

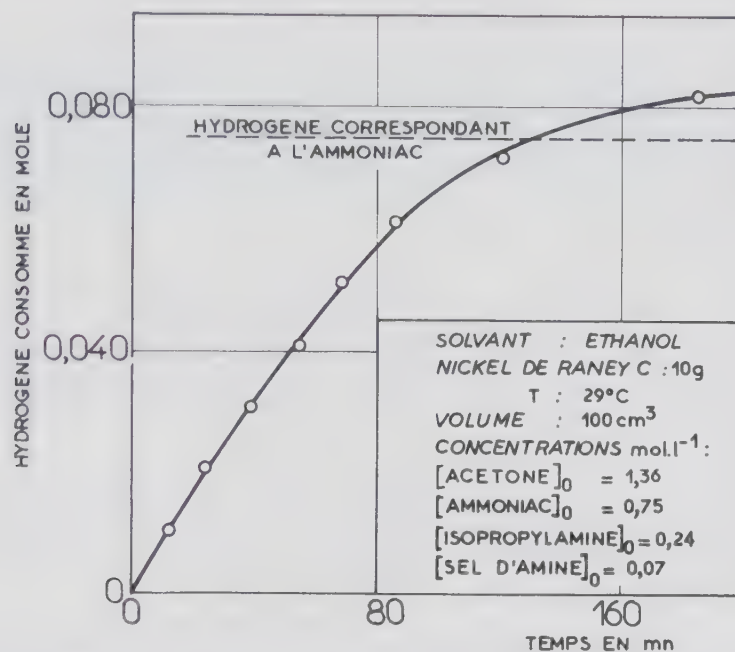


Fig. 35. Influence du produit intermédiaire sur la vitesse d'hydrogénation.

7-3. - DISCUSSION

Les faits expérimentaux recueillis sur l'hydrogénation des mélanges d'isopropylamine ou d'ammoniac avec l'acétone en présence de nickel s'accordent tous avec le schéma réactionnel proposé au début de ce travail, pour autant que l'imine primaire soit très réactive et l'imine secondaire peu réactive relativement à l'acétone. Il n'est pas possible de vérifier le premier point, même dans l'alcool éthylique, faute de pouvoir isoler l'imine primaire, mais le second se prête à la vérification puisqu'on sait, au contraire, préparer l'imine secondaire.

L'expérimentation directe montre qu'effectivement l'amination réductrice de l'acétone par l'isopropylamine est difficile avec le nickel de Raney, mais la cohérence avec le schéma réactionnel proposé exige que ce manque de réactivité puisse être imputé à l'imine secondaire seule puisque les réactions homogènes qui conduisent à la formation de celle-ci ne sont pas modifiées par la présence du catalyseur. C'est ce que l'étude des réactions hétérogènes proprement dites a permis de montrer : on a pu, en effet, déterminer les constantes de vitesse respectives de l'imine secondaire et de l'acétone en hydrogénation, ainsi que le rapport de leurs coefficients d'adsorption et il en ressort que l'imine est environ 4 fois moins réactive que l'acétone sur le nickel de Raney, alors qu'elle était 2 200 fois plus réactive sur le platine.

8. - CONCLUSION

Le schéma réactionnel de l'hydrogénation des mélanges d'acétone et d'ammoniac ou d'amine primaire a été soumis à une série de vérifications, dans la mesure où celles-ci étaient expérimentalement réalisables. C'est ainsi qu'on a étudié en détail la réaction homogène entre l'acétone et l'isopropylamine et les réactions hétérogènes d'hydrogénation de l'imine secondaire obtenue et de l'acétone en présence des autres réactifs ou produits de la transformation, sur un catalyseur au platine.

En ce qui concerne la réaction homogène, qui est réversible, on a fait l'étude cinétique de la réaction directe et de la réaction inverse dans l'éthanol ainsi que, pour quelques essais, dans d'autres alcools. On a mis en évidence que les deux réactions composantes sont catalysées par les acides et qu'il s'agit d'une catalyse générale avec cette conséquence, importante sous l'angle de l'amination de l'acétone, que les deux réactions sont beaucoup plus rapides dans l'eau que dans l'éthanol.

A l'aide de plusieurs séries d'expériences simples, on a ensuite dégagé les constantes de vitesse d'hydrogénation, sur platine, de l'imine secondaire et de l'acétone dans l'éthanol et les coefficients d'adsorption relatifs des différentes substances en présence lors de l'amination de l'acétone par l'isopropylamine.

L'étude de l'hydrogénation du système isopropylamine-acétone sur platine dans l'éthanol a permis de mettre en évidence l'accord complet qui existe entre les faits expérimentaux et les déductions que l'on peut tirer de la connaissance des caractéristiques des réactions homogènes et hétérogènes constituant le schéma réactionnel proposé, prouvant ainsi la validité de celui-ci. L'étude a été étendue, plus qualitativement mais avec autant de succès, au cas où la même réaction est effectuée dans l'eau et on a pu en particulier montrer, à partir des résultats sur la sélectivité de la transformation, que l'équilibre homogène de formation de l'imine peut être considéré, en première approximation, comme constamment établi dans l'eau, conformément à ce qu'on attend d'après ce qu'on connaît des réactions homogènes et contrairement à ce qu'on observe et attend lorsqu'on opère dans l'alcool éthylique.

Il était intéressant de tenter ensuite de passer à un degré de complexité supérieure et d'étendre l'étude entreprise à la transformation du système ammoniac-acétone sur le même catalyseur. La complexité de la réaction empêche en fait de dégager des éléments positifs en faveur du schéma proposé ; du moins peut-on vérifier sur un certain nombre de points la compatibilité de ce schéma avec le comportement général de la réaction.

Enfin, une série d'études, parallèles aux précédentes mais beaucoup plus succinctes, ont été effectuées sur les mêmes réactions faites en présence de nickel de Raney au lieu de platine. On a pu ainsi rendre compte du fait qu'avec le nickel, la transformation du système ammoniac-acétone s'arrête en pratique à l'isopropylamine, alors qu'avec le platine elle va jusqu'à la diisopropylamine en passant par l'isopropylamine mais sans qu'on puisse déceler celle-ci en concentrations notables. La différence ne réside pas dans une incapacité du nickel

de catalyser le passage à la diisopropylamine mais tient simplement aux valeurs différentes des constantes de vitesse d'hydrogénation et des coefficients d'adsorption de l'imine secondaire et de l'acétone sur les deux catalyseurs.

Directement ou par analogie, on a pu ainsi établir la validité du schéma réactionnel proposé pour l'hydrogénation du système ammoniac-acétone, qui aboutit à la diisopropylamine en deux grandes étapes dont la première conduit à l'isopropylamine intermédiaire. Chacune de ces étapes se compose d'une réaction homogène réversible produisant une imine qui s'hydrogène ensuite sur le catalyseur. En réalité, on n'est certain qu'il s'agit de l'imine que dans le cas de l'hydrogénation du système isopropylamine-acétone (seconde étape) ; le produit de la réaction homogène de l'ammoniac sur l'acétone ne peut être isolé et aucune preuve directe ne peut ainsi être apportée à l'appui de l'identité qui lui a été donnée par analogie. Pour obtenir cette preuve, il faudrait s'adresser à d'autres cétones, à des cétones aromatiques en particulier, susceptibles de donner avec l'ammoniac des cétimines primaires isolables.

Annexe

HYDROGENATION DE SOLUTIONS ALCOOLIQUES D'ACETONE ET D'ISOPROPYLAMINE VITESSES INITIALES THEORIQUES

On considère des solutions dont la concentration initiale d'acétone C est constante et la concentration initiale d'isopropylamine x est variable.

A l'équilibre préalablement établi, les concentrations d'imine (ou d'eau) c_i , d'acétone c_c et d'isopropylamine $c_{a'}$ sont liées par la relation :

$$K = \frac{c_i^2}{c_c c_{a'}}$$

ou encore, en remarquant que $c_c = C - c_i$ et $c_{a'} = x - c_i$:

$$K = \frac{c_i^2}{(C - c_i)(x - c_i)}$$

d'où on peut tirer :

$$c_i = \frac{K(C + x) - \sqrt{K^2(C - x)^2 + 4KCx}}{2(K - 1)}$$

Connaissant c_i et par conséquent c_c et $c_{a'}$, on peut calculer la vitesse initiale d'hydrogénation :

$$V_o = \frac{k_i b_i c_i + k_c b_c c_c}{b_i c_i + b_c c_c + b_{a'} c_{a'}} = \frac{k_i c_i + k_c \frac{b_c}{b_i} c_c}{c_i + \frac{b_c}{b_i} c_c + \frac{b_{a'}}{b_i} c_{a'}}$$

CALCUL DES CONCENTRATIONS D'IMINE A L'EQUILIBRE

(1) x	(2) C + x	(3) 1,8 (C + x)	(4) C - x	(5) (C - x) ²	(6) 3,24 (C - x) ²	(7) 7,2 Cx	(8) (6) + (7)	(9) $\sqrt{(8)}$	(10) (3) - (9)	(11) (10)/1,6 c _i
0,050	0,869	1,563	0,769	0,591	1,915	0,294	2,209	1,488	0,075	0,047
0,117	0,936	1,685	0,702	0,494	1,600	0,690	2,290	1,513	0,172	0,107
0,250	1,069	1,922	0,569	0,324	1,050	1,473	2,523	1,590	0,332	0,208
0,351	1,170	2,105	0,468	0,219	0,710	2,070	2,780	1,668	0,437	0,273
0,585	1,404	2,530	0,234	0,0548	0,178	3,447	3,625	1,904	0,626	0,391
0,819	1,638	2,945	0	0	0	4,825	4,825	2,198	0,747	0,469
1,170	1,989	3,580	- 0,351	0,1233	0,400	6,900	7,300	2,702	0,878	0,548
1,403	2,222	4,000	- 0,584	0,341	1,105	8,275	9,380	3,062	0,938	0,586
1,754	2,573	4,630	- 0,935	0,873	2,828	10,340	13,168	3,625	1,005	0,628
2,339	3,158	5,680	- 1,520	2,310	7,480	13,790	21,270	4,614	1,066	0,666

CALCUL DES VITESSES INITIALES

Les constantes de vitesse k_i et k_c étant rapportées à 1 g de catalyseur, la vitesse initiale V₀ l'est également.

(1) x	(2) c _i	(3) $\frac{C - c_i}{c_c}$	(4) $\frac{x - c_i}{c_{a'}}$	(5) k _i c _i	(6) $\frac{b_c}{b_i} c_c$	(7)* $k_c \frac{b_c}{b_i} c_c$	(8) $\frac{b_{a'}}{b_i} c_{a'}$	(9) (5) + (7)	(10) (2) + (6) + (8)	(11) (9)/(10) V ₀
0,050	0,047	0,772	0,003	1,174	0,008129	0,00894	0,0029	1,183	0,058	20,4
0,117	0,107	0,712	0,010	2,675	0,007497	0,00825	0,0095	2,683	0,124	21,6
0,250	0,208	0,611	0,042	5,200	0,006434	0,00708	0,0399	5,207	0,254	20,5
0,351	0,273	0,546	0,078	6,825	0,005749	0,00632	0,0741	6,831	0,353	19,4
0,585	0,391	0,428	0,194	9,770	0,004507	0,00496	0,1843	9,775	0,580	16,9
0,819	0,469	0,350	0,350	11,71	0,003686	0,00405	0,3325	11,71	0,806	14,5
1,170	0,548	0,271	0,622	13,70	0,002854	0,00314	0,5909	13,70	1,142	12,0
1,403	0,586	0,233	0,817	14,65	0,002453	0,00270	0,7762	14,65	1,364	10,7
1,754	0,628	0,191	1,126	15,70	0,002011	0,00221	1,0697	15,70	1,700	9,2
2,339	0,666	0,153	1,673	16,67	0,001611	0,00177	1,5894	16,67	2,257	7,4

* La petitesse du terme k_c $\frac{b_c}{b_i} c_c$ qui correspond à l'hydrogénation de l'acétone en isopropanol et qui est négligeable devant k_i c_i, rend compte de la sélectivité de la réaction en diisopropylamine.

Les tableaux ci-contre présentent les calculs ainsi effectués. Les constantes utilisées ont été précédemment déterminées à 29 °C, avec l'éthanol comme solvant :

$$K = 1,8 \text{ (valeur déduite de la cinétique des réactions homogènes directe et inverse)}$$

$$k_i = 25. 10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1}. \text{g}^{-1}$$

$$k_c = 1,1. 10^{-3} \text{ mol. mn}^{-1}. \text{g}^{-1}$$

$$\frac{b_c}{b_i} = \frac{1}{95} \quad \frac{b_{a'}}{b_i} = 0,95.$$

La concentration initiale constante en acétone est $C = 0,819 \text{ mol. l}^{-1}$.

Les vitesses initiales théoriques ainsi calculées sont comparées aux résultats expérimentaux dans le tableau XVII (section 5).

Le calcul précédent montre que la vitesse initiale théorique passe par un maximum quand x varie. Ce maximum correspond à $dV_o = 0$ et, pour calculer commodément la valeur de x , ou plus exactement de $\frac{x}{C}$, qui correspond à ce maximum, on exprime d'abord V_o en fonction de c_i seul, et après avoir obtenu par le calcul la valeur de $\frac{c_i}{C}$ au maximum de V_o , on en tire la valeur correspondante de $\frac{x}{C}$ par l'expression :

$$c_{a'} = x - c_i = \frac{c_i^2}{K(C - c_i)} \text{ ou encore : } \frac{x}{C} = \frac{c_i}{C} + \frac{\left(\frac{c_i}{C}\right)^2}{K\left(1 - \frac{c_i}{C}\right)}$$

On écrit donc l'expression de V_o en fonction de c_i :

$$V_o = \frac{k_i b_i c_i + k_c b_c c_c}{b_i c_i + b_c c_c + b_{a'} c_{a'}} = \frac{k_i b_i c_i + k_c b_c (C - c_i)}{b_i c_i + b_c (C - c_i) + b_{a'} \frac{c_i^2}{K(C - c_i)}}$$

et on en tire par différentiation l'équation $dV_o = 0$. Le calcul ne présente pas de difficulté mais il est assez long ; il est plus simple de noter que, compte tenu des valeurs des constantes, le terme $k_c b_c (C - c_i)$ est négligeable devant $k_i b_i c_i$, quitte à le vérifier sur le résultat, et d'écrire :

$$V_o \sim k_i \frac{1}{1 + \frac{b_c}{b_i} \frac{C - c_i}{c_i} + \frac{b_{a'}}{b_i} \frac{1}{K} \frac{c_i}{C - c_i}} = k_i \frac{u}{\frac{b_c}{b_i} u^2 + u + \frac{b_{a'}}{b_i} \frac{1}{K}}$$

avec $u = \frac{C - c_i}{c_i}$.

La condition $\frac{dV_o}{du} = 0$ s'écrit :

$$\frac{b_c}{b_i} u^2 - \frac{b_{a'}}{b_i} \frac{1}{K} = 0 \quad \text{soit} \quad u = \frac{C - c_i}{c_i} = \left[\frac{b_{a'}/b_i}{K b_c/b_i} \right]^{\frac{1}{2}}$$

On note que dans cette solution simplifiée, la valeur de $\frac{c_i}{C}$ ne dépend pas de la constante de vitesse k_1 . Cela tient visiblement au fait qu'on a négligé la vitesse d'hydrogénation de l'acétone devant celle de l'amination.

Avec les valeurs expérimentales des constantes, on calcule successivement :

$$u = 7,081 \quad \frac{c_i}{C} = 0,124 \quad \frac{x}{C} = 0,134$$

La vitesse initiale passe donc par un maximum pour un rapport des concentrations d'isopropylamine et d'acétone mises en œuvre initialement de 0,13 (le calcul complet donne $\frac{x}{C} = 0,131$).

BIBLIOGRAPHIE

1. EMERSON (W.S.), NEUMANN (F.W.) et MOUNDRES (T.P.). J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 972.
2. SKITA (A.), KEIL (F.) et HAVEMANN (H.). Ber., 1933, 66 B, 1400.
3. HOUBEN-WEYL. Methoden der Organischen Chemie, 4^e édition, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1957, Vol. XI/1, p. 602.
4. EMERSON (W.S.). Organic Reactions, 1^{ère} édition, John Wiley and Sons, New York, 1948, Vol. IV, p. 174.
5. SPRUNG (M.M.). Chem. Rev., 1940, 26, 297.
6. ZUMAN (P.). Chem. Listy, 1952, 46, 688.
7. KUFFNER (F.) et SEIFRIED (W.). Monatsh. Chem. 1952, 83, 748.
8. POPOV (M.A.) et SHUIKIN (N.I.). Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel khim. Nauk. 1955, 308 ; Chem. Abstr. 1956, 50, 4769i.
9. KUFFNER (F.) et KOECHLIN (W.). Monatsh. Chem., 1962, 93, 476.
10. MIGNONAC (G.). C.R. Acad. Sci., 1921, 172, 223.
11. SKITA (A.) et KEIL (F.). Ber., 1928, 61 B, 1682.
12. BAMI (H.L.), IYER (B.H.) et GUHA (P.C.). Current Sci. (India), 1947, 16, 253.
13. NORTON (D.C.), HAURY (V.E.), DAVIS (F.C.), MITCHELL (L.J.) et BALLARD (S.E.). J. Org. Chem. 1954, 19, 1054.
14. O'LOUGHLIN (W.K.). Brevet américain 2,422,743, 24 Juin 1947.
15. SKITA (A.) et KEIL (F.). Ber., 1928, 61 B, 1452.
16. SKITA (A.) et STUHMER (W.). Brevet allemand 901 890, 18 Janvier 1954.
17. BULL (W.C.). Brevet américain 2,686,811, 17 Août 1954.
18. Référence (3), p. 627.
19. HOCK (H.) et STUHLMANN (H.). Ber., 1928, 61 B, 470.
20. ZUMAN (P.). Coll. czech. chem. Comm., 1950, 15, 839.
21. ZUMAN (P.) et BREZINA (M.). Chem. Listy, 1952, 46, 599.
22. JUNGERS (J.C.) et coll. Cinétique Chimique Appliquée, 1^{ère} édition, Technip, Paris, 1958, p. 385.
23. CRITCHFIELD (F.E.) et JOHNSON (J.B.). Anal. Chem., 1956, 28, 430.
24. PERRET (J.J.). Helv. Chim. Acta, 1951, 34, 1531.
25. CORDES (E.H.) et JENCKS (W.P.). J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 826.
26. WAGNER (Ch.D.), BROWN (R.H.) et PETERS (E.D.). J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2611.
27. WAGNER (Ch.D.), BROWN (R.H.) et PETERS (E.D.). J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2609.
28. HELLIN (M.) et COUSSEMANT (F.). Bull. Soc. Chim., 1958, 1145.
29. SIGGIA (S.), HANNA (J.G.) et KERVENSKI (I.R.). Anal. Chem., 1950, 22, 1295.

30. Référence 22, p. 131.
 31. CAUDRI (J.M.F.). Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1929, 48, 589.
 32. KRESZE (G.) et BECKER (K.). Z. Naturforsch., 1957, 12 B, 45.
 33. SANTERRE (G.M.), HANSROTE (C.J.) et CROWELL (T.I.). J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 1254 et publications antérieures.
 34. CORDES (E.H.) et JENCKS (W.P.). J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 832 et publications antérieures.
 35. THONON (Cl.) et JUNGERS (J.C.). Bull. Soc. Chim. belges, 1950, 59, 604.
 36. WAUQUIER (J.P.) et JUNGERS (J.C.). Bull. Soc. Chim., 1957, 1280.
 37. KINDLER (K.), MELAMED (G.) et MATTHIES (D.). Ann. Chem. 1961, 644, 23 et publications antérieures.
 38. DUKE (F.R.). Ind. Engng Chem. Anal. Ed., 1945, 17, 196.
 39. HUVEY (M.) et VIDAL (J.), résultats non publiés.
-

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effets des facteurs structuraux
sur les points de fusion et de transition vitreuse des polyoléfines.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 avril 1963

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

